N VII e
19

SH 70

TRATADO

DE ANALISIS QUIMICA.

TRATADO
DE ANALISIS QUIMICA.

ANALISIS QUIMICA CUANTITATIVA

Ó

TRATADO DE LA DOSIFICACION Y SEPARACION DE LOS CUERPOS SIMPLES Y COMPUESTOS MAS USADOS EN FARMACIA, ARTES Y AGRICULTURA.

POR EL DOCTOR

C. REMIGIO FRESENIUS

PROFESOR DE QUÍMICA Y DE FÍSICA EN EL INSTITUTO AGRICOLA DE WIESBADEN, EX-PREPARADOR EN GEFE DEL LABORATORIO DE GIESSEN.

TRADUCIDO DE LA EDICION FRANCESA
PUBLICADA POR EL DOCTOR F. SACC PROFESOR DE LA ACADEMIA Y DEL GIMNASIO DE NEUFCHATEL (SUIZA).

Por D. Ramon Ruiz.

Madrid—1853.

IMPRENTA A CARGO DE MANUEL A. GIL,
Estudios 9.

7249

1328997

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY
Coll. welMOmec
Call No. QD

La redaccion del *Restaurador*, al elegir el TRATADO DE ANALISIS QUIMICA DE FRESENIUS para darle á sus lectores con el cuerpo del periódico, ha tenido en cuenta las circunstancias apreciables que reunia este libro para preferirle á muchas otras obras científicas.

El estudio de la análisis quimica es hoy una necesidad de primer orden para los farmacéuticos, porque siendo llamados diariamente á dar su dictamen en reconocimientos y analisis, mandados hacer por disposicion judicial, la opinion del farmacéutico es la voz mas autorizada que tienen presente los magistrados al tomar una resolucion definitiva en las causas criminales. Asunto es este de tanta trascendencia, que una ligereza, una distraccion ó una falta de conocimienios científicos pudieran dar lugar á que fuese absuelto un criminal ó condenado un inocente. Por otra parte en los procedimientos analíticos de nada se puede ni se debe prescindir: el menor accidente despreciado influye en el resultado de una operacion.

Hemos clamado diferentes veces porque el estudio de la análisis química sea estensivo á todo farmacéutico, y con dolor hemos visto que en los últimos planes de estudios unicamente se ha hecho obligatorio á los que se dedican al doctorado. De este modo el profesor que quiera estar prevenido para las consultas científicas que de esta materia se le hagan, es preciso que privadamente se consagre á adquirir nociones y conocimientos que en la cátedra no le enseñaron.

Nosotros conociendo este vacio y aceptando indicaciones acertadas de muchos suscritores para la eleccion de la obra que habiamos de publicar, hemos tratado de llenarlo, dando una obra de análisis cuyo mérito este sancionado por los hombres mas notables en este ramo, y por el consejo de la esperiencia. Cuando se publicó la primera edicion de este libro, el célebre Liebig, el hombre cuyos trabajos le han conquistado uno de los primeros y mas distinguidos puestos entre los grandes químicos de la época, se espresaba de esta manera al frente de la obra en cuestion.

»El doctor Fresenius que está encargado de enseñar en nuestra universidad los elementos de la química inorgánica, ha puesto en práctica durante los dos últimos semestres el método descrito en su *Tratado de análisis cualitativa.*

»Habiendome demostrado la esperiencia cuan facil es de comprender este método por su sencillez y claridad, le recomiendo á todos los que quieran familiarizarse con los elementos de la química mineral.

»Yo miro esta obra como una escelente preparacion para el estudio completo de la análisis, y la creo muy á propósito para la enseñanza en los colegios y las escuelas de farmacia.

«Los esperimentos tan numerosos como variados que se han hecho en nuestro laboratorio, han permitido al Dr. Fresenius completar su libro, dando en él cabida á un gran número de procedimientos de análisis, nuevos ó simplificados, que le grangearán la mas favorable acojida aun por parte de aquellos que tienen conocimiento de los tratados mas completos de análisis inorgánica.»

Esto decia Liebig de la primera edicion: la que hoy publicamos no solo abraza todo el tratado anterior, sino que está aumentada considerablemente: contiene ademas la enumeracion de muchos procedimientos nuevos de separacion de los metales mas difíciles de aislar, tales como el arsénico, del estaño y del antimonio; el hierro, del cinc y del manganeso. Todo lo que es relativo á la investigacion del ácido fosfórico es nuevo y completo.

La edicion francesa contiene muchas rectificaciones: presenta tambien algunas mejoras de *detall*, entre otras la adicion de muchas figuras destinadas á facilitar la inteligencia del testo; y esta es la que nosotros nos proponemos traducir, dando tambien á nuestros lectores las láminas de la edicion francesa.

En los seis años que hace que esta obra se adopta en las escuelas estrangeras como testo para los trabajos prácticos, se han visto con la mayor satisfaccion los verdaderos servicios que ha producido: por eso está tan justificada la aceptacion con que fue acojida la primera edicion.

La redaccion del *Restaurador* hará por su parte cuanto pueda para que este libro alcance en España el justo favor que ha logrado en el estrangero. La traduccion encomendada al licenciado en farmacia D. Ramon Ruiz será hecha con tanto esmero y conciencia como lo ha sido la de la *Historia natural de las drogas simples de Guibourt* que ya conocen nuestros lectores.

Insistiendo el *Restaurador* en llevar á cabo el plan de publicacion que con tanto aplauso de nuestros lectores inauguramos hace tres años, esperamos conseguir dentro de algun tiempo dar á nuestros suscritores las obras mas notables y necesarias de nuestra facultad, formando de este modo una *verdadera biblioteca del farmacéutico*, con la que los profesores de farmacia estarán siempre al corriente de los adelantos que haga la ciencia.

La redaccion del Restaurador.

TRATADO

DE ANALISIS QUIMICA CUALITATIVA.

Definicion, objeto, y utilidad de la analisis química calificativa.

Condiciones necesarias para el buen éxito de su estudio

La química es la ciencia que enseña á conocer las propiedades intimas de las sustancias de que está formado nuestro globo, su composicion, y principalmente el modo de conducirse las unas respecto de las otras. Una de sus ramas es la *química analítica*, llamada así porque tiene por objeto especial descomponer (esto es analizar) los cuerpos, para determinar sus partes constituyentes. Cuando en esta determinacion solo se considera la especie de estas partes, se da el nombre de *cualitativa* á la análisis; pero si se trata de conocer tambien su cantidad, se denomina *cuantitativa*. La primera tiene por objeto, colocar las partes constituyentes desconocidas á *formas ya conocidas* mediante las cuales se puedan sacar conocimientos seguras respecto á la presencia de ciertos cuerpos. El valor de los métodos analíticos depende 1.° de su infalibilidad; 2.° de la rapidez con que conducen al fin que nos proponemos.

Por medio de la análisis cuantitativa llegamos tambien á los materias individuales que la cualitativa la forma á propósito para determinar con la mayor precision su peso. Es claro que se pueden ser seguidas las vias que nos conducen á objetos tan diferentes: razon por la cual hay necesidad de separar el estudio de estas dos especies de análisis, empezando por el de la cualitativa para proceder por el órden mas natural.

Espuestos ya la definicion y objeto de la análisis cualitativa, nos falta enumerar las nociones preliminares indispensables para los que quieran dedicarse á su estudio, y dar á conocer el rango que ocupa en las artes químicas, el ramo de comercio que abraza, su utilidad, sus bases fundamentales y por último las principales divisiones que de ella se han hecho.

Para ocuparse útilmente en la análisis cualitativa es necesario conocer todos los cuerpos simples y sus combinaciones mas importantes, y poseer con perfeccion los elementos de la química para poder dar su justo valor á las reacciones químicas. A estos debe acompañar el orden mas esmerado, la mas esquisita limpieza, y cierta disposicion para trabajar. Si ademas de esto nos acostumbramos, cuando observamos fenómenos que parecen estar en oposicion con los hechos que la esperiencia tiene probados, á culparnos á nosotros mismos del resultado, ó á la falta de las condiciones necesarias para que se manifieste la reaccion normal, tendremos mucho adelantado para asegurar el buen éxito.

Aunque el estudio de la química general deba preceder al de la química analítica, no por eso deja esta de ser una de las bases mas sólidas de la ciencia química, teórica, y práctica, siendo incontestable su utilidad para el médico, el farmacéutico, el mineralogista, el agricultor, el artesano, etc.

Con lo dicho basta para entrar en el estudio de la análisis cualitativa, aun cuando no ofreciese ningun atractivo, que por fortuna no es así, como lo verá todo el que se dedique á él con inteligencia y aficion: porque es bien sabido el placer con que el entendimiento del hombre, siempre en busca de la verdad, se entrega á la resolucion de enigmas que en parte alguna puede encontrar en tan gran número como en la ciencia de que nos vamos á ocupar. Pero asi como el matemático se cansa y se desanima cuando no puede hallar la solucion de un problema sobre el que ha trabajado largamente; asi tambien sucede al químico cuando no consigue su objeto, es decir cuando los resultados que obtiene no llevan el sello de la mas irrefragable verdad: tambien en el caso particular que nos ocupa es mucho mas peligroso saber á medias que ignorarlo todo. No hay cosa mas perjudicial al discípulo de análisis química que estudiarla superficialmente.

El objeto de la análisis cualitativa es descubrir en una mezcla un solo cuerpo, por ejemplo el plomo en el vino, ó bien dar á conocer todas las partes constituyentes de esta mezcla. Facilmente se deduce de aqui, que cada cuerpo simple en particular puede ser objeto de una análisis especial.

Segun hemos dicho en la introduccion, no nos ocuparemos mas que de los cuerpos simples y de aquellas de sus combinaciones que se emplean en farmacia, ó en las artes y oficios: á saber,

I. *Bases.*—Potasa, Sosa, Amoniaco, Barita, Estronciana, Cal, Magnesia, Alúmina, Oxidos crómico, cíncico, manganoso, cobaltoso, niqueloso, ferroso, férrico, cádmico, plúmbico, bismútico, cúprico, argéntico, mercurioso, mercúrico, platínico, aúrico, estañoso, estánnico y antimónico.

II. *Acidos.*—Acidos sulfúrico, nítrico, fosfórico, arsenioso, arsénico, bórico, carbónico, crómico, clórico, silícico, oxálico, tártrico, racémico, cítrico, málico, benzóico, sucínico, acético y fórmico.

III. *Cuerpos alógenos y no metálicos.*—Cloro, yodo, bromo, cianógeno, fluor, azufre y carbono.

El estudio de la análisis cualitativa estriba en cuatro puntos principales á saber; 1.° la costumbre de operar: 2.° el conocimiento de los reactivos y de su uso: 3.° el de la accion de los diferentes cuerpos sobre los reactivos: y 4.° en concebir perfectamente la marcha sistemática que se debe seguir en las diferentes analisis.

No exigiendo pues la analisis química unicamente el trabajo intelectual sino tambien el corporal, es claro que ni la sola teoria, ni tampoco un trabajo puramente empírico, no puede conducirnos al fin; y que para llegar á él es absolutamente necesario reunir los dos.

CAPÍTULO PRIMERO

De las operaciones.

§ 1.

Lo que constituye las operaciones químicas son los medios que sirven para las manipulaciones, así como las mismas manipulaciones y los productos que resultan de ellas. Los aparatos que se emplean son los mismos para las operaciones de química analítica que para las de la química sintética, pero sujetos á ciertas modificaciones que exige la diferencia del fin que nos proponemos en la aplicacion de estos dos ramos de la análisis.

Las operaciones que mas frecuentemente se repiten en las investigaciones analíticas son las siguientes.

§ 2. Disolucion.

La disolucion tomada en su sentido mas general es la accion de un líquido con un cuerpo formando un todo homogeneo. Recibe el nombre de absorcion cuando el cuerpo es gaseoso; de maceracion cuando es líquido y de disolucion, en su acepcion comun, cuando es sólido.

La disolucion de los cuerpos se efectua con tanta mas facilidad cuanto mas numerosas son las partículas en que estan divididos. Se llama disolvente el líquido que se emplea para obtener una disolucion. Cuando no hay al cuerpo disuelto y forma una combinacion química, la disolucion *es química*: y cuando no tiene lugar combinacion alguna, es *simple*. El cuerpo disuelto existe en esta última en estado de libertad y con todas sus propiedades que no son inherentes á su forma: así es que se puede separar sin la menor alteracion qualquiera el disolvente; de modo que disolviendo en agua una sal de cobre, resulta una disolucion simple con el mismo sabor que la sal, la cual se puede obtener con todas sus propiedades primitivas evaporando el agua. Se dice que una solucion simple está *saturada* cuando contiene una cantidad tal de cuerpo que se ha de disolver que ya no pueda absorver mas. Como en general la fuerza disolvente de los líquidos aumenta en razon de su mayor temperatura, es claro que su punto de saturacion varia tambien con ella. Se puede igualmente admitir como principio general que el calor favorece la disolucion simple de todos los cuerpos.

La disolucion química no conserva al cuerpo disuelto todas sus propiedades primitivas: este no se halla en ella en estado de libertad, sino mas bien intimamente unido con el líquido disolvente tomando parte de sus propiedades y formando con él un cuerpo nuevo cuya solucion presenta todos sus caractéres. Exceptuando tambien en general la temperatura las disoluciones químicas se las puede aplicar bajo este punto de vista la misma regla que á las soluciones simples, esto es que la cantidad del cuerpo disuelto no varia con la temperatura, de la que es independiente, permaneciendo siempre en razon invariable con la cantidad de disolvente.

En las soluciones químicas el disolvente y el cuerpo sometido á su accion tienen siempre propiedades diametralmente opuestas, las cuales tienden á neutralizarse recíprocamente: y una vez satisfecha esta tendencia, dejando desconocer la causa de la disolucion, permanece en el líquido el nuevo del cuerpo sin sufrir la menor alteracion. La solucion se halla entonces *saturada* ó mas bien *neutralizada*. Se llama *punto de saturacion* ó de *neutralizacion* el momento en que se hallan en

un perfecto equilibrio las tendencias opuestas del disolvente y del cuerpo en cuestion.

Las disoluciones químicas casi siempre son debidas á ácidos ó á bases, los cuales necesitan unos y otros para tomar la forma líquida, sufrir primero la accion de un disolvente simple: solo despues que llegan á equilibrarse las propiedades opuestas de un ácido y de una base produciendose un cuerpo nuevo, es cuando puede tener lugar la disolucion, y aun esto solo en el caso en que el nuevo compuesto puede entrar en disolucion simple con el fluido en cuya presencia se encuentra. Asi por ejemplo, cuando se mezcla una disolucion de ácido acético en el agua con óxido plúmbico, hay desde luego combinacion química del ácido con el óxido y formacion de acetato plúmbico, que constituye una solucion simple con el agua en cuya presencia se halla.

La *cristalizacion y la precipitacion*, de que nos ocuparemos inmediatamente, son unas operaciones que al contrario de la disolucion tienen por objeto hacer pasar los cuerpos del estado líquido á la forma sólida; las dos son producidas por la separacion del disolvente, y es imposible trazar esactamente la linea de demarcacion que las separa; sin embargo trataremos con separacion de cada una de ellas, porque tomandolas bajo sus puntos de vista mas estremos es imposible confundirlas, y porque el objeto que nos proponemos en la aplicacion de cada una de ellas casi siempre es muy diverso.

§ 3. Cristalizacion.

Esta palabra se aplica á todas las operaciones susceptibles de hacer tomar á un cuerpo *formas regulares y determinables matematicamente*; pero como estas, conocidas con el nombre de cristales, son tanto mas completas cuanta mayor es la lentitud con que camina la operacion, no es posible separar de la idea de cristalizacion la de una formacion lenta y de un tránsito insensible del estado líquido al sólido. Como la formacion de los cristales depende de la colocacion simétrica de sus moléculas que no pueden agruparse sino estando libres, es claro que no podrán originarse mas que en el momento en que un cuerpo líquido ó gaseoso pasa al estado sólido: debiéndose considerar como escepciones los casos, no muy numerosos, en que basta disminuir la cohesion de un cuerpo humedeciéndole ó calentandole hasta el calor rojo, para que sus moléculas puedan ceder á la fuerza que las impele á tomar una figura regular, como se vé por ejemplo con el azucar de uvas que cuando se humedece se enturbia (cristaliza).

Es pues necesario para hacer cristalizar un cuerpo destruir las causas que le han conducido al estado líquido ó gaseoso; estas causas pueden ser: el *calor solo*, como por ejemplo en los metales fundidos: ó el *disolvente solo*, como sucede en la disolucion acuosa, de la sal comun: ó finalmente los dos reunidos, como se ve en una solucion de salitre saturada en caliente. En el primer caso se obtienen los cristales por simple *enfriamiento*, en el segundo por simple *evaporacion*, y en el tercero mediante la aplicacion de entrambos. El mas usado de estos tres medios de cristalizacion es el que consiste en dejar enfriar las soluciones saturadas en caliente. El líquido en que se originan los cristales se llama *agua madre*.

Se da el nombre de cuerpos amorfos á los que no se presentan en forma cristalina.

Una solucion se la puede hacer cristalizar ó bien para sacar cristales ó bien para separar un cuerpo de otros con que se halla mezclado.

§ 4. Precipitacion.

Esta operacion difiere de la cristalizacion en que en lugar de separar poco á poco los sólidos de su solucion lo verifica repentinamente, ó como se dice técnicamente los *precipita*: usando la distintamente de esta vez, bien sea que el precipitado sea amorfo ó bien sea cristalino; ya quede suspendido en el líquido ya suba á la superficie ó se reuna en el fondo.

La precipitacion puede provenir de un cambio ocurrido en la *naturaleza del disolvente*, como cuando el yeso se precipita de su solucion acuosa en el instante en que se echa sobre ella alcool; ó de haberse puesto en libertad un *cuerpo insoluble en el líquido en cuya presencia se halla*; así vemos que el sobrar ácido en una disolucion acuosa de alumbre, se separa la alúmina porque es insoluble en agua: y por último puede tambien provenir por la formacion de *combinaciones nuevas insolubles en el líquido*, bajo la influencia de la afinidad predisponente simple ó compuesta, como se verifica por ejemplo cuando se produce oxalato cálcico echando sobre cloruro de este metálico, ácido oxálico ó oxalato de sosa ó potasa; ó cromato plúmbico cuando se mezclan dos soluciones acuosas de cromato potásico y de nitrato plúmbico. Despues de estas descomposiciones efectuadas por afinidad predisponente simple ó doble, quedan casi siempre en disolucion una ó muchas sustancias de las que acaban de formarse, y que respecto de los casos que hemos citado son el sulfato amónico, el ácido nítrico y el nitrato potásico. Puede suceder tambien que todos los productos formados se precipiten sin quedar absolutamente nada en disolucion: tal es el caso de la mezcla de sulfato magnésico con el agua de barita ó del sulfato argéntico con cloruro barítico.

La precipitacion puede tener por objeto, lo mismo que la cristalizacion, estraer un cuerpo de su solucion ya para obtenerle soluto, ya para separarle de las materias con que está mezclado. Es muy útil en análisis cualitativa en la que sirve para dar á conocer los cuerpos ya por su color, ya por sus demas propiedades, bien se hayan precipitado solos ó en combinacion con otras sustancias.

El cuerpo sólido separado por precipitacion se llama *precipitado*, y los cuerpos que le han originado *precipitantes*. Los precipitados se distinguen atendiendo á sus propiedades físicas en *cristalinos*, *pulverulentos*, *gelatinosos*, *caseosos* etc. Cuando el precipitado está en grande y en tan pequeña cantidad que permanece suspendido en el líquido calificado opalino, se dice que le *enturbia*.

Por lo general se facilita la formacion de los precipitados agitando y calentando la solucion, por lo que deberán emplearse para producirlos vasijas en que se puedan verificar ambas operaciones: con este objeto se usan casi exclusivamente en la análisis cualitativa tubos de vidrio delgado cerrados por una estremidad y llamados *tubos ó cilindros de ensaye* (§ 11,7), que además de prestarse á las aplicaciones que acabamos de indicar, ofrecen la ventaja de poder separar fácilmente todas las soluciones que ocupan lugar en su mezcla y de no exigir mas que una pequeña cantidad de materia para cada ensaye.

Para separar un líquido del sólido con quien puede estar mezclado se usa segun los casos uno ú otro de los procedimientos que vamos á describir.

§ 5. Filtracion.

Se reduce esta operacion á echar la solucion con las partículas que nadan en ella sobre un aparato compuesto casi siempre de un papel sin cola llamado *filtro*

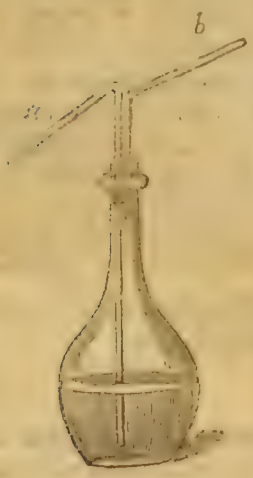
colocado en un embudo, de manera que el líquido le atraviese con facilidad quedandose únicamente las partículas sólidas sobre el papel. Los filtros pueden ser sencillos ó plegados, empleandose los primeros cuando se quiere obtener el precipitado, y los segundos cuando solo se trata de conservar el líquido filtrado Los filtros sencillos no son mas que un papel circular doblado dos veces de modo que sus dobleces se corten en ángulo recto. Los filtros plegados se hacen doblando tambien en cruz un pliego de papel, abriendole en seguida por el 2.° pliegue y haciendole en cada lado de fuera á adentro cuatro pliegues de igual tamaño, que parten en forma de radios desde su ángulo de interseccion hacia la periferia. Despues se hace por enmedio de cada pliegue otro nuevo, pero de dentro á fuera; se corta el filtro segun el tamaño que se quiera y se le abre por el primer doblez; se recorren todos los pliegues con dos dedos de abajo á arrlba sin tocar á la punta para no romperla; y se le coloca con suavidad en el embudo que debe estar bien seco porque la mas pequeña gota de agua pudiera romper el filtro, si se pega á él, al tiempo de deslizarse por el embudo. Los bordes del filtro jamas deben estar mas altos que los del embudo cuando se hacen trabajos de alguna precision, ya porque las lociones son mucho mas fáciles asi, ya para evitar pérdidas de materia.

En la mayor parte de los casos conviene humedecer el filtro antes de echar en él el líquido, porque esto facilita la filtracion é impide que las partículas mas ténues del precipitado sean arrastradas con el líquido. El papel de filtro debe estar libre en lo posible de sustancias inorgánicas con especialidad de hierro y de cal; conviene tener papel grueso para recoger los precipitados de partículas muy ténues y papel delgado para filtrar rápidamente los precipitados de partículas mas gruesas. Siempre que se trate de hacer una análisis exacta se debe lavar el filtro previamente con clorído hídrico que le quita todos sus principios minerales. Los embudos deben ser de vidrio ó de porcelana (§ 14,10).

§ 6. Decantacion.

Cuando las partículas sólidas que se quieren separar de un líquido no puede, permanecer en suspension por tener un peso específico mucho mayor que el suyos se decanta el líquido en vez de filtrarle; pues sedimentandose aquellas rápidamente en el fondo del vaso, permiten que se saque fácilmente el líquido que sobrenada, ya sea por decantacion ya con un sifon, ó una bombilla.

Fig. 1.



Si se emplea la filtracion ó la decantacion para obtener el precipitado, es necesario despues de aislarle privarle del líquido que pueda estar adherido á él, mediante repetidas lociones: esta operacion se llama *edulcoracion ó locion.* Para lavar los precipitados sobre los filtros se usa el *frasco de surtidor* (fig. 1) que es una redoma cerrada con un corcho por el que atraviesan dos tubos *a* y (fig. 1ª): el primero, cuyo brazo mas largo penetra hasta el fondo de la vasija, está abierto por esta estremidad y adelgazado por la otra destinada á verter el chorro de agua sobre las materias que hay que lavar. El tubo *b* abierto por los dos lados sirve para dar entrada en la redoma al aire insuflado por la estremidad superior, la otra estremidad apenas debe pasar

de la superficie interior del tapon. Inclinando la retorta se pueden echar grandes cantidades de agua por el tubo *b*. El uso de esta retorta, que se puede llenar de agua caliente ó fria, ofrece el riesgo de romper fácilmente los vidrios si se lanza bruscamente el agua sobre las paredes hirviendo el cloro: pero este inconveniente se evita haciendo que el primer golpe del agua se vierta en una vasija dividida que se tiene inclinada sobre el otro y luego que el cloro es completamente espelido esta y la retorta no presenta peligro alguno.

Las operaciones mediante las cuales se separan las sustancias volátiles de las que no lo son tanto, son la *evaporacion*, la *destilacion*, la *calcinacion*, y la *sublimacion*. Las dos primeras se aplican á los líquidos y las dos últimas á los sólidos.

§ 7. Evaporacion.

La mas de las operaciones que se usan con mas frecuencia: y se emplea siempre que se quiere separar un fluido cualquiera, de un cuerpo fijo ó menos volátil que él. En uno y otro caso la operacion es la misma. Cuando un objeto es solamente obtener el cuerpo sólido que está en disolucion, se deja que se pierda la sustancia volátil: esto es lo que sucede cuando se evapora parcialmente una solucion salina para privarla de parte de su agua, á fin de que la sal pueda separarse en cristales; ó cuando se evapora hasta sequedad la solucion de un cuerpo interesante del que se quiere tener sólido, etc. En los dos ejemplos citados, para nada se tiene en cuenta el agua evaporada porque no se trata mas que de obtener una solucion concentrada ó un cuerpo sólido: cuyo fin se consigue haciendo pasar al estado gaseoso el disolvente que se quiere separar, bien sea calentándolo ó abandonándolo por largo tiempo al aire libre ó en un espacio cerrado, cuya atmósfera se mantenga constantemente seca por medio de sustancias *higrométricas*, ó bien colocando la solucion en el vacio, seco por el mismo procedimiento.

Los cuerpos se calientan ó bien á *fuego desnudo* (de carbon ó de leña) ó bien poniendolos entre arena caliente (*baño de arena*), ó en agua caliente ó su vapor (*baño de maria*,) etc.

Las materias higrométricas mas activas y menos caras son: el ácido sulfúrico concentrado, la sal cáustica y el cloruro cálcico.

Las vasijas evaporatorias, que por lo comun tienen la forma hemisférica, son de vidrio, porcelana, platino ó plata.

§ 8. Destilacion.

La destilacion sirve para separar de un cuerpo fijo, ó poco volátil, otro gasificable que se quiere recoger; pero para conseguirlo es preciso reducirlo á vapores y despues volverlo al estado líquido. Todo aparato destilatorio consta de tres partes, separadas ó no, á saber: 1.º el vaso en que se calienta el líquido que se ha de reducir á vapores; 2.º un aparato destinado á enfriar y líquidar estos; 3.º otro vaso en que se reuna el líquido condensado. Cuando se opera en pequeño se emplean al intento retortas y recipientes de vidrio: en grande se usan retortas grandes de vidrio, ó aparatos metálicos (alambiques de cobre, con capitel y serpentin de estaño).

§ 9. Calcinacion.

La calcinacion es en cierto modo respecto de los sólidos lo que la evaporacion

en los líquidos; porque su objeto por lo general es separar un cuerpo volátil de otro que no lo es tanto, ó que es fijo, siempre que solo se trata de obtener este sin hacer caso para nada del volátil. La calcinacion se diferencia de la evaporacion hasta sequedad en que exije una temperatura mucho mas elevada. La operacion no muda de nombre, sea cualquiera el estado que tenga la parte volátil de la mezcla, que puede conservar el gaseoso, como cuando se calcina el carbonato cálcico; ó bien volver al líquido, como sucede con el hidrato cálcico; ó por último recobrar su solidez, segun se ve cuando se espone á una alta temperatura una mezcla que contenga sal amoniaco.

Aunque el objeto de la calcinacion sea generalmente hablando la que hemos indicado, sucede sin embargo á veces que se someten á ella los cuerpos solo para cambiar su estado físico sin que pierdan nada de su peso; como sucede con el óxido crómico cuando se le quiere hacer pasar á la variedad insoluble, etc.

Los vasos que se usan para las calcinaciones son los crisoles, de los que se eligen para las operaciones analíticas los de porcelana, de platino ó de plata. En grande se emplean los crisoles de Hesse ó de grafito. Se calientan con carbon y cuando se opera en pequeño, con la lámpara de alcool de Bérzelius.

§ 10. **Sublimacion.**

Cuando por la aplicacion del calor se transforma un cuerpo sólido en vapores y se recogen estos condensándolos, se efectua una sublimacion, y el cuerpo que se volatiliza constituye un *sublimado*. La sublimacion es por consiguiente una destilacion de los cuerpos sólidos; se emplea principalmente para separar sustancias que tienen diversa volatilidad: es sumamente importante en la análisis, en donde sirve para indicar la presencia de muchos cuerpos, por ejemplo del arsénico. La forma de los vasos sublimatorios varía segun la volatilidad de las sustancias sometidas á ella. En las análisis generalmente se usan con este objeto tubos de ensayo.

§. 11. **Fusion y desagregacion.**

Entiendese por *fusion* la *liquidacion de los sólidos* bajo la influencia del calor, y nos servimos de ella para unir ó separar algunos cuerpos.

Se llama *desagregacion* una operacion por medio de la cual fundiendo con ciertas sustancias los cuerpos insolubles ó poco solubles en el agua y en los ácidos, se les da la propiedad de disolverse en ellos solos ó combinados con el fundente. En análisis se funden y desagregan los cuerpos, segun las circunstancias, en crisoles de porcelana, de platino ó de plata. Si la lámpara de Berzelius no produce un calor bastante fuerte, se coloca el crisol que contiene la mezcla dentro de otro crisol de Hesse que se pone en medio de las ascuas.

Los cuerpos en que hace falta la desagregacion para analizarlos son por lo general los sulfatos de las tierras alcalinas y muchos silicatos: las sustancias que comunmente se usan para efectuar la desagregacion son los carbonatos sódico y potásico, ó mejor una mezcla de ambos hecha proporcionalmente á su peso atómico (§ 76). Algunas veces se sustituye á los carbonatos alcalinos el hidrato barítico (§ 77). La desagregacion sea por cualquiera de estas tres sustancias se hace en crisoles de platino. A fin de no echar á perder estos, es preciso tener algunas precauciones; tales son por ejemplo, no tratar en ellos sustancias capaces de desprender cloro ni nitrato potásico, como ni tampoco potasa cáustica, metales, azufre y súlfuros; tambien debemos guardarnos de fundir en ellos óxidos metálicos

fácilmente reductibles, sales metálicas de ácido orgánico, ó bastan en presencia de una sustancia orgánica. Finalmente los crisoles de platino tambien se echan á perder espuestos directamente á la accion de un fuego violento de carbon cuyas cenizas determinan en su superficie la formacion de un silicíuro platinoso que los vuelve quebradizos y escamosos.

§ 12. Detonacion.

Esta operacion muy afine á la fusion comprende en general todas las descomposiciones de cualquier naturaleza que van acompañadas de una detonacion: y en particular la oxidacion de un cuerpo, por medio del oxígeno de una sustancia con quien se mezcla; á lo que se agrega la idea de una combustion rápida y violenta, acompañada de llamas y de un ruido mas ó menos intenso.

Su objeto es ó bien la preparacion de un óxido, asi por ejemplo se hace detonar el sulfuro arsenioso con el nitrato potásico para obtener el arseniato de esta base: ó bien la inflamacion de la pirmesa á falta de un cuerpo, mas cuando se trata de descubrir los nitratos y los cloratos fundiendolos con pequeño pedazo para ver si detonan: etc. En el primer caso se va echando la mezcla perfectamente seca en pequeñas porciones en un crisol calentado hasta el rojo vivo: en el segundo suele hacerse sobre pequeñísimas cantidades que se colocan en una lámina de platino ó en una cucharilla.

§ 13. Uso del soplete.

El uso del soplete es de la mayor importancia en la química analítica: trataremos primero de los aparatos destinados al efecto, y despues de su uso y de los fin á que son susceptibles de conducirnos.

El soplete es un instrumento por lo general de latou; consta de tres partes distintas: 1.ª de un tubo por el que se establece una corriente de aire soplando con la boca: 2.ª de un pequeño receptáculo en el que entra este tubo á frote y que sirve para retener el agua que arrastra consigo la corriente de aire. 3.ª de otro tubo mas pequeño que se adapta igualmente al receptáculo formando un ángulo recto con los otros dos puntos, y perforado en su estremidad anterior con una abertura tanto lo mas pequeña que sea posible (§ 14.3). Las tres piezas del instrumento deben ajustar de manera que no den paso al aire. El soplete sirve para hacer llegar una corriente de aire continua á la llama de una bujía ó de una lámpara, que inflamada en circunstancias ordinarias, presenta tres partes notablemente distintas: la primera de color oscuro ocupa el centro, la segunda que la circunda es mas brillante, y la *interna* que envuelve á las dos está tenue una débil claridad. El núcleo oscuro de la llama está formado por los diferentes gases desprendidos del aceite de la grasa por el calórico, y que por falta de oxígeno no pueden quemarse. La parte brillante inmediata al núcleo se forma en todos los puntos que se ponen en contacto del oxígeno, el cual nunca está en cantidad suficiente para efectuar su combustion total: lo que se quema entonces casi no es mas que el hidrógeno de los gases hidrógeno-carbonados con que el carbon concentrado comunica todo su brillo á la llama. Y por último la envoltura exterior de la llama se origina en el punto en que ya ha penetrado el contacto del aire hay condiciones tal de los vapores capaces de oxidarse. Esta parte de la llama es la mas caliente, y tambien los cuerpos volatilizables que se espongan á su accion se oxidan con la mayor

rapidez porque encuentran una temperatura muy elevada á que se junta el contacto de un esceso de oxígeno que son las dos causas necesarias para una pronta oxidacion; razon porque se ha dado á esta llama el nombre de *llama de oxidacion*. Cuando por el contrario se colocan en la parte brillante de la llama cuerpos oxidados capaces por consiguiente de abandonar su oxígeno, se obtiene el efecto opuesto; se reducen cediendo su oxígeno ya al carbono, ya á los hidrógenos carbonados que se encuentran libres enesta parte de la llama y es por lo que se la ha llamado *llama de reduccion*.

Dirigiendo una corriente de aire sobre una llama se hace pasar por ella un chorro de oxígeno que determina una nueva combustion en su interior, cuyo efecto acrecienta el de la combustion en su superficie: pero como el aire llega con cierta fuerza á la llama, arrastra parte de los gases que encuentra á su paso, se une intimamente con ellos, y no efectua su combustion sino á cierta distancia del soplete, punto que es fácil de reconocer por su color azulado; esta parte es la mas caliente de toda la llama porque es donde se efectua la combinacion total del oxígeno del aire con los gases combustibles. Hallandose entonces la parte luminosa de la llama rodeada por todas partes de llamas muy calientes adquiere tambien una temperatura escesivamente alta. La parte mas caliente de la llama es lanzada un poco mas adelante de su interior; esta llama de reduccion tiene tal temperatura que es capaz de fundir una porcion de cuerpos que resisten á un fuego ordinario. El soplete eleva tambien mucho la temperatura de la llama de oxidacion concentrando sus efectos sobre un solo punto.

Como *combustible* se usa una lámpara de aceite, una vela de cera, ó una lámpara alimentada con una mezcla de esencia de trementina y espíritu de vino: por que la lámpara ordinaria de alcool no da un calor bastante intenso en todas las circunstancias que pueden presentarse.

La accion de *soplar* se ejerce con los músculos de los carrillos y no con los pulmones; basta haberse ejercitado por algun tiempo teniendo el soplete entre los labios para poder respirar tranquilamente conservando los carrillos inflados de aire: adquirida esta costumbre, no se necesita mas que un poco de práctica para conseguir formar una llama contínua y bien recta.

Los *sustentáculos* sobre que se colocan los cuerpos que hay que examinar son carbon de madera y alambres ú hojas de platino. El carbon que se destina á este uso debe estar perfectamente quemado sin que chisporrotee y lance de si el cuerpo de ensayo (§ 79) el cual se coloca en un hoyito escavado en el carbon con la punta de un cuchillo ó de un taladro de hoja de lata. Por lo general se emplea carbon como sustentáculo siempre que se trata de reducir un óxido metálico, ó de conocer la fusibilidad de un cuerpo. Cuando los metales son volátiles á la llama de reduccion desaparecen total ó parcialmente segun que se van reduciendo, pero los vapores metálicos que se desprenden, pasan en la llama esterior al estado de óxido, que viene á fijarse sobre el carbon al rededor del cuerpo que se ensaya formando una costra que se ha convenido en denominar *baño*. Muchos de estos baños tienen colores particulares que pueden servir para descubrir los metales de que provienen. Los alambres y hojas de platino deben ser delgados (§ 14, 5 y 6). Los alambres se usan para operar con los fundentes (§ 82 y 83), y entonces se obtienen unos globulitos ó *perlas* cuyo color y demas propiedades caracterizan ciertos cuerpos.

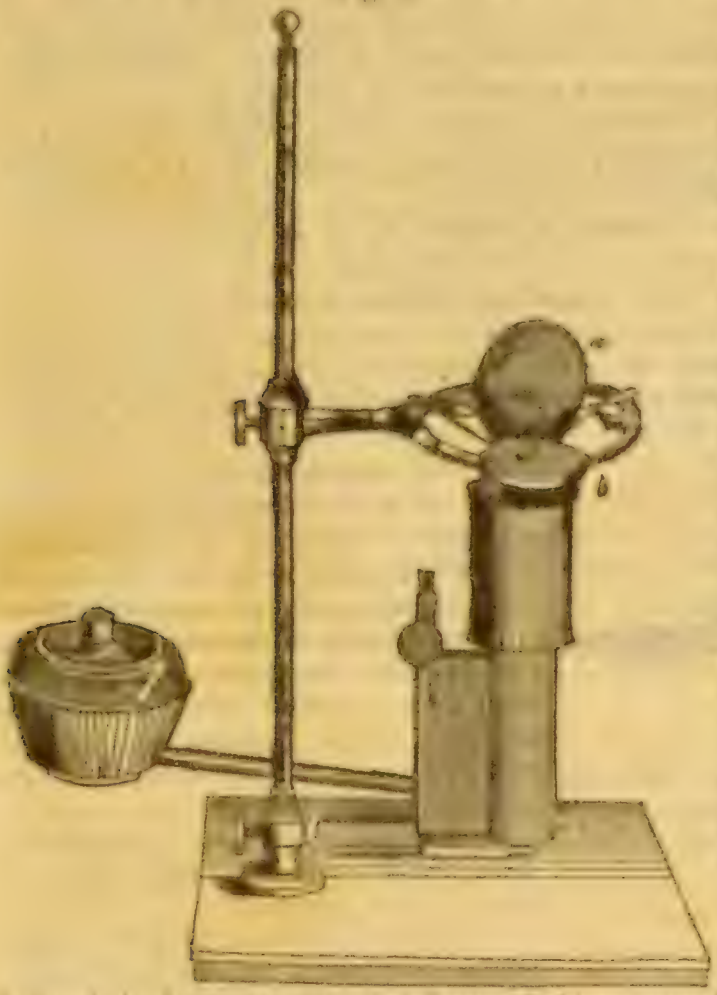
La utilidad del soplete en las investigaciones químicas resulta de que las reacciones que determina conducen desde luego á consecuencias, que ó bien se refieren á las propiedades generales del cuerpo que puede ser fijo, fusible ó volátil, y nos indican la clase á que pertenece; ó directamente á los caracteres peculiares de él solo, los cuales permiten determinar su especie. Ya volveremos á ocuparnos de estas reacciones al tratar de los reactivos de cada cuerpo en particular.

§ 14. De los utensilios y aparatos.

La dificultad y embarazo que encontrarán muchos al arreglarse por primera vez de una análisis, es la eleccion de los instrumentos necesarios, por no saber distinguir los que son absolutamente indispensables de aquellos de que se puede prescindir, me muevo á poner en este lugar la lista de los primeros, con algunas observaciones sobre las precauciones que se deben tomar cuando se hayan de comprar ó hacer estos instrumentos.

1.° Una *lámpara de Berzelius, de alcool.* (fig. 2) su receptáculo de espíritu de vino solo debe comunicar por un tubo estrecho con el anillo de la mecha, con objeto de evitar las desagradables esplosiones que tienen lugar al encenderla cuando existe entre ellos comunicacion directa. La chimenea no ha de ser muy estrecha, la tapadera del receptáculo del alcool no debe tapar herméticamente; la lámpara ha de estar sostenida por una varilla metálica resistente y en disposicion de poder subir y bajar por ella. A esta varilla se adapta ademas un anillo movible para sostener las cápsulas y otros utensilios, y una tenaza tambien movible destinada á sujetar por el cuello los balones con fuerza y solidez. Para sostener los crisoles se usa de un triangulo hecho con tres alambres fuertes de hierro retorcidos juntos por sus extremidades.

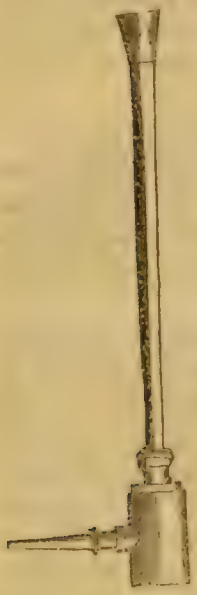
Fig. 2.



2.° *Una lámpara de alcool, de vidrio* con el mechero de laton cubierto con su tapadera de vidrio.

3.° *Un soplete* (V. § 13). Debe ser de laton (fig. 3) y la estremidad por donde se sopla de asta ó de marfil. La longitud del tubo mayor será de 10 á 19 centímetros y la del pequeño de 5 á 6. Los dos deben estar ajustados perfectamente con el receptáculo de manera que cierren bien. Cuando el soplete tiene otro tubo pequeño de reposicion conviene que la abertura del uno sea mas pequeña que la del otro para que segun las circunstancias se pueda aplicar un fuego mas ó menos fuerte. Su estremidad opuesta á la destinada á fijarlos al receptáculo tiene una planchita de platino agujereada por el centro; pero es mejor reemplazarla por un cono ó caperuza de platino tambien agugereado, el cual se hace facilmente encorvando una hoja de platino muy delgada. Cuando estos conos de platino se ciegan basta calentarlos al soplete para desobstruirlos.

Fig. 3



4.° Un *crisol de platino* de cabida de 20 á 30 gramos de agua, con una tapadera cuyos bordes redoblados hácia abajo ciñen el crísol por todas partes. No debe ser demasiado hondo relativamente á su diámetro. (V. *a* y *b* fig. 2.)

5.° Una *hoja de platino*, no muy delgada, pero sí lo mas pulimentada y brillante que sea posible, de 5 á 6 centímetros de larga por 3 de ancha.

6.° *Alambre de platino.* Ha de escogerse del grueso de las cuerdas delgadas de un piano, y se le corta en pedazos de 8 á 10 centímetros de largo, cuyas estremidades se encorvan formando un anillito. Tres ó cuatro alambres dispuestos de esta manera son muy suficientes; se los pone en una vasija llena de agua que contribuye á que se conserven limpios, pues el contacto prolongado de este líquido ablanda y destruye las perlas que quedan adheridas, por duras que sean.

Fig. 4.

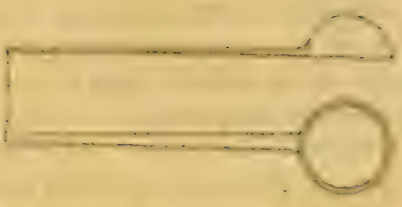
7.° Un *sustentáculo con* 12 ó 20 *tubos de ensayo* de 16 22 centímetros de longitud y de diversos diámetros, de vidrio blanco, delgado y muy bien templados para que no salten cuando se eche en ellos agua hirviendo. Los bordes de la estremidad abierta de los tubos deben estar ligeramente ensanchados y encorvados hácia afuera, pero sin formar pico, porque impediria taparlos herméticamente y sacudirlos sin pérdida del líquido que contuviesen.

8° *Algunas copas para precipitados y baloncitos de vidrio tan delgado como sea posible y bien templado.*

9.° *Algunas capsulitas y crisoles de porcelana de diferentes tamaños.* Los de la fábrica real de porcelana de Berlin y de Sevres nada dejan que desear ni en cuanto á su duracion ni en cuanto á su comodidad.

10. *Unos cuantos embudos de vidrio de*

Fig. 6.



diversos tamaños. Se colocan sobre un porta crisoles de madera ó de palastro como el de la figura 4.ª Sus paredes deben formar un ángulo de 60° y terminar de repente en tolo en vez de embudirse insensiblemente con él.

11. *Un frasco de surtidor* (§ 6) de 400 á 500 gramos de cabida.

12. *Algunos tubos y cuchillas de vidrio.* Los tubos pueden estar encorvados y estirados en todos sentidos á la lámpara de Berzelius.

13. *Una coleccion de vidrios de reloj.*

14. *Un morterito de ágata.*

15. *Algunas cucharillas de hierro* (fig. 5) del grueso de una pata de gorrion ó ménos. Estas cucharillas que deben tener un mango del mismo metal se hacen cortandolas de una hoja de palastro.

16. *Una tenacilla para crisoles.* Las asillas deben tener la misma figura (pero de mas fuerza) ordinarias, y sus ramas que deben tocarse en toda su estension han de estar encorvadas por su estremidad en ángulo recto á fin de tomar mejor el crisol. Es bueno barnizarlas para que no se oxiden.

CAPITULO II.

De los reactivos.

§ 18.

Los análisis y la síntesis de los cuerpos presentan los fenómenos mas variados, los cuales se manifiestan por cambios de color, formacion de precipitados, desprendimientos de gases, detonaciones, etc. Siempre que aparecen caracteres tan sobresalientes en el momento de unirse ó separarse dos cuerpos conocidos, es claro que se deberá atribuir á la presencia de uno ú otro de estos cuerpos. Es sabido por ejemplo que si mezclamos la barita con el ácido sulfúrico forma con él un precipitado cuyos caracteres son bien conocidos: por consiguiente siempre que veamos originarse este precipitado por haber echado agua de barita en un líquido cualquiera, debemos deducir inmediatamente la presencia del ácido sulfúrico en la solucion.

Los cuerpos que se emplean para descubrir la presencia de otros, por medio de reacciones bien pronunciadas y evidentes, se llaman *reactivos*.

Los reactivos son *generales ó especiales* segun el objeto que en su aplicacion nos proponemos. Los primeros sirven para determinar la clase ó grupo á que pertenece el cuerpo analizable: los segundos nos dan á conocer su nombre indicando su especie. Aunque entre estas divisiones no hay un límite bien determinado, es sin embargo conveniente usar de ellas, porque al emplear un reactivo tenemos precision de proponernos caracterizar un grupo de cuerpos ó bien un cuerpo considerado aisladamente.

El valor de los reactivos depende tanto de la naturaleza de los caracteres que suministra, como de su sensibilidad. Un reactivo es *característico* cuando ocasiona un cambio tan pronunciado en el cuerpo que se trata de buscar, que sirve para distinguirle claramente de los demas cuerpos: el hierro por ejemplo es un reactivo característico del cobre; el cloruro estánico lo es del mercurio porque precipita

do de las soluciones de las sales de estos dos cuerpos, el cobre y el mercurio en estado metálico no dan lugar á que se puedan confundir con ninguno de sus congéneres. Se dice que un reactivo es *sensible* cuando su accion es ademas muy pronunciada aun sobre cantidades sumamente pequeñas de la sustancia que es susceptible de descubrir, como sucede con la fécula respecto del yodo.

Hay muchos reactivos que son á la vez característicos y sensibles: tal es por ejemplo el cloruro áurico respecto del óxido estañoso, el cianoferrito potásico respecto de los óxidos férrico y cúprico, etc.

Inutil es advertir que cuando exigimos de un reactivo una accion decisiva, debe ser químicamente puro; es decir, no ha de contener un átomo de materias estrañas: por lo que antes de emplearle se deberá ensayar con la esactitud mas escrupulosa; bien sea que se haya tomado del comercio ó que le haya uno preparado por sí: en cuyos ensayos es claro que solo deberemos tratar de descubrir las impuridades que pueden proceder de su preparacion, mas no la ausencia de todos los cuerpos conocidos.

Un manantial fecundo de errores en análisis cualitativa proviene de que no se emplean los reactivos en las *proporciones justamente necesarias* para el buen éxito del resultado. Las espresiones: *añadir un esceso*, *sobresaturar*, y otras semejantes son causa de que los discípulos crean con frecuencia que nunca hay esceso de reactivo por grande que sea la cantidad empleada: asi se ve que algunos para sobresaturar unas cuantas gotas de un líquido alcalino echan todo un tubo de ensayo lleno de ácido; siendo asi que hubieran bastado pocas gotas para sobresaturarle despues de haberle neutralizado. Pero si bien es preciso guardarse de emplear un reactivo en esceso, tambien lo es tener el mayor cuidado en no escatimarle sobradamente, porque nos esponemos á dar origen á reacciones muy diferentes de las que queremos producir: asi por ejemplo, el cloruro mercúrico da precipitado blanco con el sulfido hídrico empleado en corta cantidad, y negro cuando está en esceso. Este defecto no es tan comun como el primero en los principiantes, que de ordinario aumentan la dificultad de sus trabajos, por gastar los reactivos en mayor cantidad de la necesaria: los resultados que obtienen adolecen de una incertidumbre hija de que estando muy diluidos los líquidos que emplean, no pueden apreciar la accion de los reactivos, que solo es perceptible hasta cierto grado de dilucion, pero no mas allá. Una madura reflexion antes de echar mano de un reactivo, acerca del fin con que le vamos á usar y de la reaccion que debe producir, es el mejor medio de prevenir este error.

Los reactivos se dividen en *reactivos por la via seca y reactivos por la via húmeda*, segun que ensayamos su accion sobre los cuerpos liquidados por el calórico ó por el agua. He aqui sus grupos principales y sus subdivisiones para que se pueda apreciar bien su conjunto.

A. Reactivos por la via húmeda.

1.° Reactivos generales:

a. Empleados esencialmente como disolventes simples;

b. Empleados esencialmente como disolventes químicos;

c. Empleados esencialmente con el fin de dividir ó caracterizar ulteriormente los grupos de los cuerpos.

2.° Reactivos especiales:

. Empleados para descubrir las bases solamente;
b. Empleados para descubrir los ácidos solamente;

B. reactivos por la via seca.

1.° Sustancias que sirven para operar la desagregacion de los cuerpos;
2.° Reactivos para el soplete.

A. REACTIVOS POR LA VIA HÚMEDA.

1.° Reactivos generales.

a Empleados como disolventes simples.

§ 16. Agua, HO.

Preparacion. Se destila el agua de fuente en un alambique de cobre ó retorta de vidrio hasta obtener las tres cuartas partes. El agua destilada recogida al aire libre puede reemplazar al agua destilada en la mayor parte de casos.

Examen. No debe dejar residuo cuando se evapora, ni tener accion sobre el papel de dalia, ni saturbar las disoluciones de nitrato argentico, de cloruro baritico, de oxalato amónico y de agua de cal.

Uso. El agua es un disolvente simple *reparto de muchos cuerpos*; además tiene una aplicacion especial para la descomposicion de ciertas sales metálicas, como las de bismuto y de antimonio por ejemplo, que se disuelven en ella cuando estan ácidas y se hacen insolubles en el estado básico. Como en las operaciones químicas solo se emplea el agua destilada, observaremos ahora para siempre que cuando hablemos del agua se sobrentiende *destilada*.

§ 17. Alcool $C_4H_6O_2 = AcO,HO$.

Preparacion. El alcool que se usa en los análisis es el de 0,83 á 0,84 de peso especifico, *el espíritus vini rectificatissimus* de los *latinos*, y tambien el alcool absoluto preparado rectificando aquel sobre cloruro cálcico fundido ó sobre cal viva.

Examen. Debe solubilizarse totalmente cuando se calienta, no dar mas empireumático cuando se frota con él las manos y por último no alterar el papel de tornasol.

Uso. Hay cuerpos solubles en el alcool al paso que otros son insolubles en él, lo cual nos facilita el medio de separar estos de aquellos, como por ejemplo el cloruro barítico del cloruro estrónticos. Tambien sirve el alcool para precipitar de su solucion acuosa los cuerpos insolubles en él: tal sucede con el nitrato cálcico. El alcool se usa asimismo para preparar muchos éteres, entre ellos el acético; y para descubrir ciertas sustancias que ensayadas con él tiñen su llama de un color especial, v. g. el ácido *bórico*, la estroncicna, la potasa y la sosa. Igualmente aprovechamos mucho de él, mezclando su accion con la de un ácido libre, para reducir ciertos cuerpos, como el peróxido de plomo, el ácido crómico, etc.

§ 18. Eter $C_4H_5O = AcO$.

Este cuerpo tiene muy escasa aplicacion en la análisis cualitativa mineral, en la que únicamente se usa para obtener el bromo (§ 101, *b*); el eter del comercio es muy bueno y bastante para este objeto.

b. Reactivos empleados esencialmente como disolventes químicos.

§ 19. Clórido hídrico HCl

Preparacion. Se ponen en una retorta 8 partes de sal comun con una mezcla fria de 13 y media partes de ácido sulfúrico del comercio y 4 de agua. Se espone á un fuego suave con el cuello algo levantado y se calienta hasta que no se desprenda mas gas, el cual segun se va formando pasa por un tubo á una vasija que contiene 12 partes de agua (en peso) que se debe mantener tan fria como sea posible: el tubo no debe penetrar en el líquido mas de una línea para evitar que suba á la retorta. Cuando el ácido sulfúrico contiene ácido nítrico se recoge separadamente la primera porcion de gas que se desprende porque contiene cloro. Terminada la operacion, se determina el peso específico de la solucion, diluyendola hasta que solo pese de 1,11 á 1,12.

Exámen. El clórido hídrico debe ser incoloro, no dejar resíduo cuando se evapora, y no decolorar la solucion de índigo hirviendole con ella. Diluido en agua no debe precipitar el cloruro barítico, ni tampoco despues de hervido con ácido nítrico: si precipitase, indicaria en el primer caso la presencia del ácido sulfúrico y en el segundo la del sulfuroso. No debe alterar el súlfido hídrico: neutralizado con el amoniaco y acidulado con un poco de ácido acético no debe enturbiarse ni precipitar con el cíano-ferrito potásico.

Uso. Se emplea como disolvente de una porcion de cuerpos: disuelve los óxidos y sobreóxidos transformandolos en cloruros, desprendiendo cloro con estos últimos. Transforma las sales de ácido insoluble ó gaseoso en cloruros metálicos, separandose el ácido al mismo tiempo; v. g. el carbonato cálcico: las sales de ácido no gaseoso y soluble se disuelven en él sin que al parecer haya descomposicion; tal es el fosfato cálcico, que produce cloruro y fosfato ácido de esta misma base. Esta esplicacion no es aplicable á las sales cuyo ácido no forma sal ácida soluble con la base en cuya presencia se halla: y entonces hay que admitir ó que el ácido de la sal está libre en la solucion, v. g. el borato cálcico; ó que el clórido hídrico solo obra como disolvente simple. (§. 2). Se emplea principalmente para descubrir y separar los óxidos argéntico, mercurioso y plúmbico (V. mas adelante); como tambien para manifestar la presencia del amoniaco libre con el que forma en el aire una nube blanca de cloruro amónico.

§. 20. Acido nítrico NO_5.

Como el ácido nítrico del comercio contiene casi siempre ácido sulfúrico ó clórido hídrico, se le añade una solucion de nitrato argéntico hasta que deje de dar precipitado: se deja sedimentar, y se decanta el líquido claro en una retorta, destilandole en seguida casi hasta sequedad. El ácido destilado se diluye en agua hasta que tenga la densidad de 1,2.

Exámen. Debe ser incoloro y no dejar ningun resíduo cuando se evapora: no debe enturbiar los nitratos argéntico y barítico teniendo cuidado de diluirle primero en bastante agua, porque estas sales son insolubles en el ácido nítrico concentrado.

Uso. Este ácido se emplea principalmente como disolvente químico de los metales, de los óxidos, de las combinaciones de azufre, de las sales oxidadas, etc. Obra sobre los metales y los súlfuros metálicos transformandolos primero en óxidos á espensas de parte de su oxígeno, disolviendolos y uniendose con ellos despues

formando nitratos. La mayor parte de los óxidos se disuelven tambien en el ácido nítrico en estado de nitratos, lo mismo que las sales de los ácidos débiles cuales descompone desalojando el ácido. Disuelve las sales de ácido no volátil absolutamente de la misma manera que el clórido hídrico. El ácido nítrico es el oxidante que se emplea mas generalmente, como por ejemplo para hacer pasar el óxido ferroso á óxido férrico, para descomponer el sulfuro hídrico y los sulfuros, etc.

§. 21. Acido cloronitrico NCl_2O_2 ó $NClO_2$

Preparacion. Se mezcla una parte de ácido nítrico puro con tres ó cuatro de clórido hídrico puro.

Uso. Cuando se mezclan el ácido nítrico y el clórido hídrico se descomponen mutuamente formando cloro, agua y dos combinaciones gaseosas, cuya fórmula segun los químicos mas recientes es NO_2Cl y NO_2Cl_3. Cuando se hace la mezcla con un equivalente de ácido nítrico y tres de clórido-hídrico, fácilmente se deja conocer que solo se forman ácido cloro hipoclórico, cloro y agua segun la ecuacion: $NO_3H + 3ClH = NCl_2O_2 + Cl_2 + 2HO$. Esta descomposicion se detiene en el momento en que el líquido está saturado de cloro, y se vuelve á continuar tan luego como cambia este estado de saturacion, calentando la mezcla ó introduciendo en ella un cuerpo capaz de disolver el cloro. El agua regia presenta por consiguiente un ejemplo de mezcla de ácido nítrico y de ácido clorhídrico y constituye uno de nuestros medios de cloruracion mas enérgicos, por lo que se emplea esencialmente para disolver todos los metales que no forman combinaciones insolubles con el cloro. Sirve para disolver el oro y el platino, que son insolubles en el ácido nítrico y en el clorido-hídrico aislados y por último para descomponer diversos sulfuros tales como el cinabrio y otros.

§ 22. Acido acético $C_4H_3O_3$.

Preparacion. Se mezclan 10 partes de acetato plúmbico cristalizado con tres partes de sulfato sódico eflorecido; se ponen en una retorta, se echa encima una mezcla fria de dos partes y media de ácido sulfúrico y otras tantas agua, y se destila en baño de arena hasta sequedad. El vapor debe estar unido á la retorta por medio de un refrigerante de Liebig.

Exámen. No debe dejar residuo cuando se evapora, ni precipitar cuando se trate por el sulfido-hídrico, ni despues de dilucido en agua cuando se le añade cualquier solucion de plata y de barita; esta última no debe enturbiarle sino despues de hacerle hervir con ácido nítrico, cuando se presenta este caso es prueba de que el ácido acético tiene ácido sulfúrico, y entonces se debe rectificar despues de haberle dejado por algun tiempo en digestion sobre carbonato de plomo, no sin antes haber separado la cantidad de sulfato con que se haya servido (V. § 169 a).

Uso. La aplicacion que se hace de este ácido se funda en que disuelve unas sustancias, y otras no; así por ejemplo sirve para distinguir el oxalato del fosfato cálcico; tambien se usa para acidular los líquidos en los que se quiere evitar la presencia de los ácidos minerales.

§ 23. Cloruro amónico N_2H_4Cl

Preparacion. Se obtiene por lo comun bastante puro cristalizando la sal amo-

niaco del comercio; cuando contiene hierro se debe echar sulfuro amónico en su solucion y dejar formarse el precipitado; filtrarle, echar en la mezcla clórido hídrico hasta acidularla débilmente, hervirla, filtrarla de nuevo, neutralizarla con amoniaco y ponerla á cristalizar. Su disolucion se hace con una parte de sal amoniaco y ocho de agua.

Exámen. La solucion de sal amoniaco evaporada en una hoja de platino deja un residuo que debe volatilizarse totalmente continuando calentandole. Esta solucion, que debe ser perfectamente néutra, no debe alterarse con el súlfuro amónico.

Uso. La sal amoniaco se emplea esencialmente para mantener en disolucion ciertos óxidos tales como el magnésico y el manganoso, ó algunas sales como por ejemplo el tartrato cálcico, en presencia de otros óxidos ó sales precipitables en las mismas circunstancias por el amoniaco ó cualquier otro reactivo: cuyo uso se funda principalmente en la singular tendencia que tienen las sales amoniacales á formar con algunas otras, combinaciones dobles solubles. Sirve tambien para distinguir entre sí muchos precipitados que se parecen en la mayor parte de sus caracteres físicos. Así es como se separa el fosfato amónico magnésico, que es insoluble en él, de los demas precipitados magnésicos. Se usa para separar de su solucion en la potasa diversos cuerpos tales como la alúmina y el óxido crómico que son insolubles en el amoniaco. La sal se descompone entonces produciendo cloruro potásico, agua y amoniaco. Se emplea muy especialmente para precipitar el platino de sus disoluciones en forma de cloro-tartrato amónico.

c. Reactivos empleados esencialmente para separar ó caracterizar ulteriormente los grupos de los cuerpos.

§ 24. Papeles reactivos.

1. *Papel ácido de tornasol. Preparacion* Se pone en digestion una parte de tornasol del comercio en 6 partes de agua, y se parte en dos porciones la solucion azul oscura resultante. Se satura el álcali libre de una de ellas, sumergiendo una varilla de vidrio humedecida con ácido sulfúrico débil y agitando fuertemente con ella la solucion, repitiendo la inmersion de la varilla hasta que se enrojezca la solucion, se añade entonces la otra mitad de líquido azul y se echa el todo en una cápsula en la que se van mojando tiras de papel delgado y sin cola que se cuelgan de unos hilos para secarlos. La tinta de este papel no debe ser ni muy intensa ni muy débil.

El papel azul de tornasol sirve para descubrir los ácidos, los cuales le enrojecen; es notable que la presencia de la mayor parte de las sales neutras de base de óxidos metálicos insolubles en agua, efectuan la misma alteracion de color.

2. *Papel rojo de tornasol. Preparacion.* Se introduce muchas veces en la tintura azul de tornasol una varilla de vidrio humedecida en ácido sulfúrico diluido hasta que la tintura se enrojezca, y se mojan en seguida en ella tiras de papel que se ponen á secar lo mismo que se ha dicho en la de papel azul.

Usos. Los álcalis libres, las tierras alcalinas y sus súlfuros, los carbonatos alcalinos y algunas otras sales solubles de ácido debil, como el bórico, vuelven azul el papel rojo de tornasol: por lo que sirve para manifestar la presencia de estos diversos cuerpos.

3. *Papel de dalia. Preparacion.* Se hierven en agua ó se ponen á digerir en alcohol los pétalos de la *dahlia purpurea* y se mojan con esta solucion unas tiras de papel. El líquido debe estar bastante concentrado para que el papel seco presente una hermosa tinta azul violacea pero sin embargo no muy intensa. Cuando parezca demasiado roja se añade á la tintura un poco de amoniaco.

Uso. El papel de dalia toma color rojo por los ácidos y un hermoso verde por los álcalis, por lo que reemplaza ventajosamente á los papeles azul y rojo de tornasol. Bien preparado este papel es tan sensible á las bases como á los ácidos. Las soluciones concentradas de los álcalis cáusticos le dan color amarillo porque destruyen el suyo. Se sustituye con ventaja al papel de *grándana* al de dalia, el cual se prepara despedazando las hayas del cornezuelo esprimidas é hirvientadas con su volumen de agua, colando todo con expresion por un lienzo fino, añadiendo á la solucion un volúmen igual de alcool, dejando sedimentar, filtrando y sumergiendo en el líquido tiras de papel sin cola. Este papel tiene las mismas propiedades que el de dalia.

4. *Papel de curcuma. Preparacion.* Se pone en digestion una parte de raiz de cúrcuma quebrantada con 6 de espíritu de vino débil, y se mójan en la tintura que resulta unas tiras de papel delgado, las cuales despues de secas deben tener un hermoso color amarillo.

Uso. Sirve lo mismo que el papel rojo de tornasol para descubrir la presencia de las sustancias alcalinas, por el color pardo que toma con ellas. No es tan sensible como los demas papeles reactivos; pero como su cambio de color es tan característico que se reconoce con suma facilidad su tránsito de color, no debe faltar nunca de los laboratorios este papel. Debemos observar ademas que el papel de cúrcuma pardea con otras varias sustancias, tales como el ácido bórico, que sin embargo no hemos comprendido en el número de las que hacen recobrar su color azul al papel rojo de tornasol, porque no forman parte de este grupo de cuerpos. Todos los papeles reactivos deben cortarse en tiras estrechas y guardarse en cajas ó en botes bien tapados.

§ 23 Acido sulfúrico SO_3

El ácido sulfúrico del comercio puede servir para la análisis cualitativa, siempre que no contenga arsénico, y despues de probarle por medio de la ebullicion del ácido nítrico que pueda tener. Cuando contenga arsénico debe prepararse del modo siguiente antes de usarle para el aparato de Marsh. Se diluye con 6 veces su peso de agua, se satura el líquido con sulfúro-hídrico y se deja abandonado en un sitio medianamente caliente hasta que esté bien claro; se filtra para separar el precipitado que se haya formado, se hierve despues hasta que quede inodoro y se repone para el uso.

Ensayos. Hervido con una solucion de índigo no debe blanquear su color; echado en agua con cinc puro debe producir hidrógeno, el cual atravesando por un tubo encorvado no debe dejar indicio alguno de arsénico. (V. § 95, d).

Usos. Como el ácido sulfúrico tiene una afinidad con la mayor parte de las bases superior á la de los demas ácidos, sirve para dejar libres á estos, por ejemplo los ácidos carbónico, bórico, nítrico, acético, clorúro-hídrico y otros. Sirve tambien para dejar libre el yodo de los yoduros, cuyo metal oxidado á espensas del agua de su disolucion, pasando tambien el azufre al estado de ácido sulfuroso. La afinidad del ácido

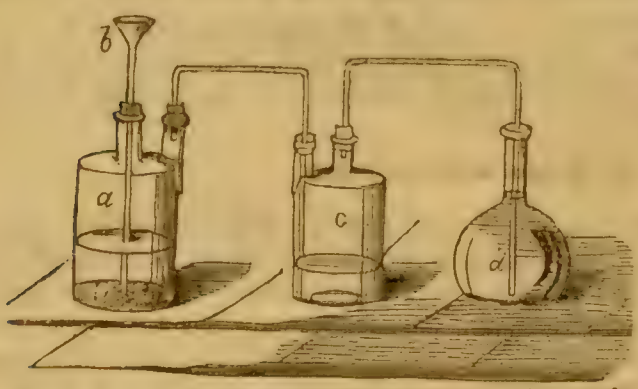
sulfúrico con el agua es tan grande, que descompone la mayor parte de los cuerpos que no pueden existir sin ella, cuando se pone en contacto con ellos estando concentrado; ejemplo, el ácido oxálico. Los productos de la descomposicion que tiene lugar en este caso dan á conocer la naturaleza de los cuerpos sobre que se opera. Se emplea para preparar muchos gases, entre ellos el hidrógeno y el sulfído-hídrico; tiene una aplicacion especial en la investigacion de las sales de barita, de estronciana y de plomo, para lo cual se debe diluir en cuatro partes de agua.

§ 26. Súlfido hídrico HS.

Preparacion. Se mezclan intimamente 30 partes de limaduras de hierro sin oxidar y 21 de flor de azufre, y se van echando en pequeñas porciones en un crisol enrojecido, no añadiendo una nueva cantidad hasta que la anterior se haya enrojecido; ó en otros términos, que se hayan combinado sus elementos perfectamente. Acabada de enrojecer toda la mezcla se tapa el crisol y se le mantiene por algunos instantes al fuego: si hay proporcion de un horno de corriente de aire forzada, ó simplemente de un horno de viento comun que tire bien, se puede obtener el súlfuro ferroso mejor y enteramente fundido; para lo cual se enrojece hasta el rojo blanco mas intenso la limadura de hierro en un crisol de Hesse y se va añadiendo poco á poco á pedazos el azufre, hasta que toda la masa se haya convertido en súlfuro. En este caso es bueno practicar en el fondo del crisol un agujero por el que luego que se forma el súlfuro cae al cenicero donde se le recoge sobre un badil.

El súlfuro de hierro, preparado de este ó de otro modo se hace pedazos despues de frio, que se van echando en un frasco *a* (*fig.* 6) con agua y se añade por el embudo *b* ácido sulfúrico diluido en su volúmen de agua. El gas desprendido se lava al atravesar el agua del frasco *c* y pasa á disolverse al vaso *d* que contiene agua hervida, que se debe mantener tan fria como sea posible, y se continúa el desprendimiento gaseoso hasta saturarla perfectamente, es decir, hasta que la atraviese sin ser absorvido por ella. El mejor medio de reconocer cuando el agua está saturada de gas, es sacudir con fuerza la redoma, tapando el cuello con el dedo pulgar; si entonces se desarrolla una presion de dentro á fuera es señal de que el agua está saturada de gas; si por el contrario el dedo se siente comprimido de fuera á adentro es prueba inequívoca de que el agua puede disolver mas gas. La solucion debe conservarse en frascos bien tapados, porque en el instante que está espuesta al contacto del aire se descompone con rapidez; para conservarla intacta por mucho tiempo han de estar los frascos herméticamente tapados y vueltos boca abajo en vasijas llenas de agua.

Fig 6



Examen. La solucion debe presentarse trasparente, no ennegrecerse por la adicion del amoniaco y producir un abundante precipitado de azufre poniendola en contacto con el cloruro de azufre.

Usos. El sulfido-hídrico tiene la mayor tendencia á descomponerse en agua y azufre cuando está en presencia de los óxidos metálicos; el azufre uniéndose con el metal de los óxidos produce súlfuros, que siendo casi todos insolubles en agua, indican solamente la descomposicion precipitándose de sus soluciones. No sucede lo mismo respecto de todos los metales, los cuales necesitan para que se verifique esta precipitacion, hasta cuarenta gotas para obtener grupos bien marcados entre sí como diremos mas adelante. El sulfido-hídrico es un reactivo esquisito para determinar los grupos principales en que vienen á colocarse todos los metales. Algunos de los precipitados, esto es, de los súlfuros que se forman, tienen colores tan pronunciados que bastan para reconocer los metales de que provienen.

El sulfido hídrico es un reactivo característico, respecto del estaño, antimonio, arsénico, cadmio, manganeso y cinc. (V. el capítulo 3.)

La facilidad con que se descompone el sulfido hídrico le hace muy apropósito para reducir muchos cuerpos: así por ejemplo hace pasar los sales férricas á sales ferrosas, el ácido crómico á óxido crómico etc. Cuando se verifican estas reducciones se precipita el azufre en forma de un polvo blanco y ligero.

§ 27. Sulfidrato amónico $NH_4S.HS$, llamado generalmente súlfuro amónico.

Preparacion. Se satura perfectamente el amoniaco líquido haciendo pasar por él una corriente de sulfido hídrico hasta que el líquido deje de absorver gas; la solucion debe conservarse en frascos perfectamente tapados para resguardarla del aire, que la descompone.

Exámen. Es incoloro y no deposita azufre cuando se añade un ácido inmediatamente despues de su preparacion; pasados rápidamente en contacto del aire pasando á un grado superior de sulfuracion (NH_4S_2), pues no experimenta esta alteracion no por eso deja de ser útil el sulfidrato amónico, pero debe tenerse presente que en este caso la adicion de un ácido origina en él un precipitado de azufre. Este reactivo debe ser bien trasparente, volatilizarse sin dejar residuo cuando se calienta y estar bien saturado de sulfido hídrico.

Usos. Acabamos de ver que la division en grupos de los óxidos metálicos precipitables por el sulfido-hídrico, se funda en ciertas condiciones necesarias para su precipitacion; entre ellas, una es la *presencia* y otra la *falta* de un *álcali* en el líquido, porque siendo solubles ciertos sulfuros en los ácidos, no se precipitan sino cuando el líquido está alcalino, miéntras que por el contrario son solubles en los sulfuros alcalinos solo se precipitan cuando el líquido está ácido. Siendo el sulfidrato amónico una combinacion de sulfido-hídrico y de amoniaco ejerce por sí solo la accion que estos dos reactivos separadamente; tiene por consiguiente todas las condiciones necesarias para precipitar los cuerpos pertenecientes al primero de los grupos que acabamos de indicar, reuniendo al mismo tiempo todas las que pueden oponerse á la precipitacion de los cuerpos que pertenecen al segundo grupo, como tambien las necesarias para redisolverlos cuando se digieren con él despues de haberlos precipitado de su solucion ácida. Para esta última aplicacion hay casos en que el sulfidrato debe contener un exceso de azufre.

Ademas de los sulfuros que el sulfidrato amónico precipita por la accion combinada de su sulfido-hídrico y de su amoniaco, precipita tambien por la sola accion de este último la alúmina y el óxido crómico en forma de hidratos, igual-

mento que algunas otras sustancias que solo pueden estar disueltas á favor de un ácido libre, como sucede al fosfato cálcico en el clórido-hídrico, lo cual conviene tener muy presente.

§ 28. **Mezcla de polisúlfuro y de hiposúlfito potásico $KO,S_2O_2+2KS_2$ llamada súlfuro potásico**

Preparacion. Este reactivo, que no hay que tener repuesto, se prepara fácilmente cuando hace falta, disolviendo en caliente un poco de azufre en una lejía de potasa cáustica. Para que su composicion sea siempre constante se miden dos porciones iguales de lejía de potasa cáustica, se hierve la una con un esceso de azufre, separándola por decantacion del que no se haya disuelto, y se mezcla la solucion de color amarillo intenso que resulta con la otra porcion de la lejía cáustica.

Uso. Sustituye al sulfidrato amónico para separar el súlfuro cúprico de otros súlfuros que como el de estaño se disuelven en los alcalinos, porque el súlfuro cúprico que es enteramente insoluble en el potásico no lo es absolutamente en el sulfidrato amónico.

§ 29. **Potasa KO.**

Preparacion. Se disuelven 32 gramos de carbonato potásico puro (§ 30) en 384 de agua; se echa la solucion en una vasija de fundicion pulimentada y se pone al fuego; luego que empieza á hervir, se va añadiendo hidrato cálcico en pequeñas porciones hasta que filtrando un poco de líquido no haga efervescencia en contacto de un ácido. Para reducir al estado de cáusticas dos partes de carbonato potásico se necesita el hidrato obtenido con una parte de cal cáustica. Cuando se ha llegado á este punto se aparta del fuego la vasija, en cuyo fondo no tarda en sedimentarse todo el carbonato cálcico formado, cuando se opera de la manera que hemos dicho. Se decanta la solucion echándola sobre un filtro de tela blanca, despues se evapora con rapidez el líquido filtrado en una vasija de fundicion ó mejor en una de plata, hasta que reducida al peso de 128 gramos tenga una densidad de cerca de 1,33. El mejor método de conservar la lejía de potasa es en frascos con tapon de cristal esmerilado, enteramente iguales á los de las lámparas de espíritu de vino: si no hubiese proporcion de los de esta clase se deberá rodear el tapon comun de vidrio, con una tirita de papel antes de ajustarle, para evitar que se adhiera al cuello tan fuertemente que despues no sea posible destaparle, como suele suceder cuando no se tiene esta precaucion.

Exámen. Debe ser incoloro: sobresaturado de ácido nítrico sin haber desprendido por ello mas que alguna otra burbuja de ácido carbónico, no debe precipitar su solucion con el cloruro barítico ni con el nitrato argéntico, ni dejar vestigio alguno de ácido silícico cuando despues de saturado de clorido-hídrico y evaporado en seco se disuelve el residuo en agua. Calentándole con su peso de una solucion de sal amoniaco no debe enturbiarse.

Uso. La potasa, en razon de la grande afinidad que tiene con los ácidos descompone la mayor parte de las sales, precipitando de ellas todas las bases que son insolubles en agua. Algunos de estos óxidos tales como el crómico, el plúmbico y la alúmina, se redisuelven en un esceso de potasa; al paso que otros como los de hierro, bismuto, etc. son insolubles en ella: por lo que este reactivo sirve para separar los unos de los otros. La potasa disuelve tambien ciertas sales, por ejemplo el cro-

nato plumbico, diversos sulfuros etc. y puede emplearse ya para aislarlos ya para indicar su presencia.

Muchos de los precipitados formados por la potasa, tienen colores especiales y caractéres muy pronunciados para poder reconocer por ellos los metales de donde provienen; tales son entre otros los óxidos manganoso, ferroso y mercurioso. Por último la potasa sirve para descubrir el amoniaco al que desaloja de todas sus combinaciones dejándole en libertad con las propiedades que le son características, como el olor, la accion sobre los colores vegetales, etc.

§ 30. Carbonato potasico $KO.CO_2$

Preparacion. Se echa en crudo tartaro pulverizado y bien lavado en una vasija de fundicion y se espone al fuego rojo hasta que se carbonice enteramente; la masa resultante se hierve en agua: se filtra y se evapora hasta sequedad la solucion en una vasija de fundicion pulimentada y bien limpia, teniendo cuidado de agitarla de continuo; y se reparte la sal desecada en frascos bien tapados. Para usarla se disuelve una parte en 6 de agua.

Ensayo. Debe ser perfectamente blanca: la solucion del carbonato potásico sobresaturada de ácido nítrico no debe enturbiar el cloruro barítico, ni el nitrato argéntico: tampoco debe dejar residuo insoluble de ácido silícico cuando despues de evaporarla hasta la sequedad se trata por el agua la materia sólida que queda.

Usos. El carbonato potásico precipita todas las bases, esceptuando los álcalis, en forma de carbonato ó de óxido; algunos de estos bases solubles en estado de bicarbonatos, no pueden separarse completamente de sus sales neutras cuando estan ácidas sino por medio de la ebulicion. Muchos de los precipitados que forma el carbonato potásico tienen colores especiales que pueden servir para reconocer algunos metales. Tambien sirve la solucion de carbonato potásico para descomponer una porcion de sales insolubles de base terrea ó alcalina, especialmente las de los ácidos orgánicos, las cuales dan agua mediante la ebulicion, de modo que uniendose su base con el ácido carbónico de la potasa se precipita, mientras que esta queda en disolucion despues de combinarse con el ácido de aquella.

Tambien se usa para saturar los ácidos libres cuyas sales potásicas se desea obtener; y muy principalmente para precipitar el platino del *clórido-platínico* en forma de *cloro platinato potásico*, muy poco soluble en agua.

§ 31. Amoniaco NH_3

Preparacion. Se estinguen 12 partes de cal cáustica en 4 de agua; se mezcla este hidrato en un balon de vidrio con 15 partes de sal amoniaco en polvo; despues se va añadiendo poco á poco suficiente cantidad de agua para que agitando el balon se divida la masa en pedazos gruesos; se coloca el balon en un baño de arena y se le adaptan dos tubos encorvados unidos entre sí por medio de un frasquito de lacion segun lo hemos descrito y figurado en el § 26 al tratar de la preparacion del ácido bórico. En el frasco de lacion solo se debe poner una corta porcion de agua, y 30 partes en el destinado á observar el gas, colocándole en una vasija llena de agua fria. Así dispuesto se va calentando por grados continuando hasta que no se desprenda ninguna burbuja de gas, y entonces se destapa el balon á fin de evitar que la solucion pase á él mediante la absorcion. La solucion que se halla en el frasco de lacion se impura, pero la del segundo frasco es enteramente pura; pues esperimen-

mente cerca de 0,93 y contiene proximamente 24 por 100 de amoniaco. Debe conservarse en frascos con tapon esmerilado.

Exámen. El amoniaco debe ser incoloro, no dejar residuo cuando se evapora, ni enturbiar el agua de cal. Sobresaturado de ácido nítrico no debe enturbiar las soluciones de barita ó de plata, ni tomar color cuando se le trata por el ácido sulfídrico.

Usos. El amoniaco es uno de los reactivos que mas comunmente se usan; sirve para saturar los líquidos ácidos, para precipitar muchos óxidos metálicos y tierras y separar unos de otros, porque tiene la propiedad de redisolver algunos de ellos, tales como los óxidos cíncico, cádmico, argéntico, cúprico, niqueloso y cobaltoso en estado de sales dobles amoniacales, mientras que otros no son solubles en un esceso de este reactivo. Algunos de estos precipitados ó de estas soluciones amoniacales tienen colores bastante pronunciados para poder por ellos deducir los metales de que provienen.

Muchos óxidos precipitables de sus soluciones néutras por el amoniaco no lo son cuando estan ácidas, porque la sal amoniacal que se forma entonces, impide la precipitacion. (V. § 23 lo que hemos dicho con motivo del cloruro amónico).

§ 32. Carbonato amónico NH_4O, CO_2

Preparacion. Se toma carbonato amónico del comercio purificado y sin olor empireumático tal cual se obtiene en las fábricas en grande sublimando una mezcla de sal amoniaco y de creta; se raspa por fuera perfectamente y se disuelve despues una parte en cuatro de agua y se añade otra de amoniaco cáustico.

Exámen. El carbonato amónico debe volatilizarse calentándole, sin dejar residuo: sobresaturado de ácido nítrico no debe precipitar las soluciones de barita y de plata; ni enturbiarse, como ni tampoco precipitar cuando se trata por el súlfido-hídrico.

Uso. El carbonato amónico precipita, lo mismo que el potásico, la mayor parte de los óxidos metálicos y tierras, y la precipitacion completa de muchas de ellas requiere tambien la ebulicion. Algunos de los cuerpos precipitados se redisuelven en un esceso del precipitante. El carbonato amónico disuelve ciertos óxidos hidratados, por lo que puede emplearse para separarlos de los que son insolubles en él. Esta propiedad la debe á la tendencia que tienen todas las sales amoniacales á formar sales dobles indescomponibles por el carbonato amónico y el amoniaco libre.

El carbonato amónico, por la misma razon que el amoniaco cáustico, no precipita de sus soluciones ácidas muchos óxidos que precipita de sus disoluciones néutras. (V. § 31).

El carbonato amónico sirve en análisis para precipitar la barita, la estroncia-na y la cal, y separarlas de la magnesia que no precipita cuando el líquido contiene una sal amoniacal.

§ 33. Cloruro barítico. Ba Cl.

Preparacion. Se mezclan 6 partes de espato pesado pulverizado, 1 parte de polvo de carbon y 1 1/2 de harina; y se echa todo en un crisol de Hesse que se pone á la temperatura mas alta posible; cuando la masa está fria se hace pedazos y se hierven casi las 9 décimas partes en cuatro veces su peso de agua. Se echa entonces ácido clorídrico hasta que deje de desprenderse súlfido-hídrico y

que el líquido esté débilmente ácido: y por último se añade la otra décima parte de la mezcla y se hierve todo por algunos momentos, se filtra y se deja cristalizar el líquido que entonces está alcalino. Los cristales obtenidos se ponen en digestion en alcool en el que se lavan. Para usarle se disuelve una parte de cloruro cristalizado en 10 de agua.

Exámen. El cloruro barítico no debe ejercer accion alguna sobre los colores vegetales, ni tomar color ni precipitarse con el sólido-hídrico y el sulfidrato amónico: el ácido sulfúrico poco debe precipitar todas sus partes ligs, y la solucion clara evaporada sobre una lámina de platino no debe dejar residuo.

Usos. En razon de que la barita constituye sales solubles con ciertos ácidos é insolubles con otros, sirve su cloruro para distinguir los primeros de los segundos, descubriendo de este modo su presencia en las combinaciones. Los precipitados que se obtienen no todos se condensan de la misma manera en presencia de ciertos cuerpos (los ácidos), por lo que hasta ahora le sirven á su autor para establecer grupos en los ácidos precipitados y aun distinguir desde luego algunos de ellos. El cloruro barítico en razon de su utilidad para formar grupos en la familia de los ácidos y para manifestar la presencia del ácido sulfúrico, debe considerarse como uno de los reactivos mas preciosos.

§ 34. Nitrato barítico, BaO, NO_5

Preparacion. Se hierve una solucion diluida de cloruro barítico en la que se echa carbonato amónico hasta que deje de formar precipitado; esto es, hasta que el líquido quede alcalino: se lava perfectamente el carbonato barítico y se le echando en pequeñas porciones el ácido nítrico diluido y caliente, hasta que la solucion deje de estar ácida; se filtra, se evapora y se pone á cristalizar.

Exámen. Se reconoce su pureza en los mismos caracteres que la del cloruro, á escepcion de que no debe precipitar el nitrato de plata.

Usos. Sirve absolutamente para lo mismo que el cloruro, al que se sustituye siempre que se quiere evitar la presencia del cloro en el líquido.

§ 35. Cloruro cálcico. CaCl

Preparacion. Se echa creta en cloruro-hídrico diluido y caliente hasta que deje de estar ácido, y á la solucion filtrada se añade un poco de amoniaco, abandonándola despues por algunas horas á un calor suave; se filtra, se hierve de nuevo y se le añade carbonato de amoniaco hasta que deje de dar precipitado, el cual recogido y bien lavado, se echa en una mezcla caliente de una parte de cloruro-hídrico y cinco de agua, hasta que no se disuelva mas y que el líquido haya perdido su acidez; se hierve de nuevo por algunos instantes, se filtra y se guarda.

Exámen. La solucion debe ser perfectamente neutra, no precipitar ni tomar color con el sulfidrato amónico y no desprender amoniaco cuando se mezcla con cal cáustica ó hidratada.

Usos. El cloruro cálcico goza poco mas ó menos las mismas propiedades que el de baryo y tiene aplicaciones análogas. Sirve para formar entre los ácidos orgánicos grupos fundados en que con los unos constituye sales insolubles y con los otros solubles. Las condiciones en que se forman las sales insolubles de cada uno de ellos nos presentan el medio de establecer nuevas divisiones entre estos ácidos, así como sucede con los precipitados baríticos.

§ 36. Nitrato argéntico. AgO, NO_5

Preparacion. Se disuelve en ácido nítrico plata aleada con cobre, como por ejemplo una moneda: se evapora la solucion hasta sequedad y se funde el residuo á la lámpara de alcool en una cápsula de porcelana á un calor moderado, hasta que todo el nitrato cúprico se haya descompuesto, es decir, hasta que haya desaparecido enteramente el color verde de la sal aun en los bordes de la cápsula, en los que se conservan por mas tiempo las partes que se adhieren; y hasta que tomando un poco de la sustancia y disolviendola en agua, no tome color azul añadiéndole amoniaco. Se hierve en seguida la masa despues de fria, se filtra la solucion y se pone á cristalizar. Para usarla se disuelve una parte de estos cristales en 20 de agua. Como el óxido cúprico que queda despues del tratamiento de la mezcla por el agua retiene siempre un poco de plata, es menester para no perderla disolverlo todo en el ácido nítrico y despues precipitar la plata en estado de cloruro.

Examen. Es preciso que despues de tratar la solucion de plata por el clórido-hídrico diluido en agua, todas las partes fijas se hayan precipitado tan esactamente que evaporando una gota del líquido en un vidrio de reloj no deje el menor residuo, y que el sulfido-hídrico no la precipite ni la de color.

Uso. El óxido argéntico forma con ciertos ácidos sales solubles y con otros sales insolubles, por lo que sirve como el cloruro barítico para determinar los grupos á que pertenecen.

La mayor parte de los compuestos insolubles del óxido argéntico, son solubles en el ácido nítrico diluido á escepcion del cloruro, yoduro, bromuro y cianuro, por lo que el nitrato argéntico es uno de los mejores medios que tenemos para separar estas combinaciones, procedentes de ácidos hidrogenados, de todos sus congéneres.

Muchos precipitados argénticos tienen colores particulares como el cromato y el arseniato, ó bien caracteres especiales en presencia de los reactivos ó el calórico; por ejemplo el formato argéntico. Estas propiedades hacen que el nitrato argéntico sea un reactivo especifico para muchos ácidos.

§ 37. Cloruro férrico. $Fe_2\ Cl_3$

Preparacion. Se calientan dos partes de clórido-hídrico diluido en 6 ú 8 de agua, con un esceso de clavos perfectamente limpios, hasta que no se desprenda hidrógeno; se decanta la solucion, se le añade una parte de clórido-hídrico y se pone á hervir en una vasija de bastante capacidad. Despues se va echando gota á gota y con precaucion ácido nítrico hasta que no se desprenda óxido nítrico ni vapores nitrosos rutilantes, y que ensayando un poco de líquido por el cianoferrato potásico no tome color azul (§ 44). Aun cuando haya un ligero esceso de ácido nítrico no perjudica para la preparacion. Se diluye el líquido en agua, se hierve y se echa sobre él amoniaco hasta que esté alcalino. Se lava con el mayor cuidado en agua hirviendo el precipitado de óxido férrico resultante, el cual se echa en porciones en una solucion caliente de dos y media partes de ácido clorídrico en 10 de agua, hasta que no se disuelva mas aun con ausilio de la ebulicion; se filtra y se guarda para el uso.

Exámen. La solucion de cloruro férrico no debe contener un esceso de ácido; es por consiguiente indispensable que ensayando un poco con una varilla de vidrio mojada en amoniaco se origine un precipitado que no se redisuelva por la agitacion. El cianoferrato potásico no debe dar color azul á dicha solucion.

Usos. Se emplea para dividir el grupo de los ácidos no precipitables por el cloruro cálcico, por la propiedad que tiene de precipitarse con los ácidos benzoico y sucínico y no con los ácidos acético y fórmico. Las sales férricas neutras de estos dos últimos ácidos se disuelven en agua dándole un hermoso color rojo, por lo que pueden reconocerse de este modo con el cloruro férrico (V. § 90, *a*, 8 relativamente á su uso para la descomposicion de los fosfatos de las tierras alcalinas, en la que nos es sumamente útil). Por último el cloruro férrico sirve para descubrir el cian-férrido hídrico.

2. Reactivos especiales por la via húmeda.

a. Empleados esencialmente para reconocer ó separar las bases.

§ 38. Sulfato potásico KO, SO_3.

Preparacion. Se hace cristalizar segunda vez el sulfato potásico del comercio y se disuelve una parte de él en 12 de agua.

Uso. Esta sal no debe su razon de que precipite de su solucion acuosa la baryta y la estroncana se emplea para descubrirlas y separarlas; precipita tambien las soluciones concentradas de cal, pero por lo comun pasado algun tiempo, y nunca cuando estan diluidas; se emplea tambien con frecuencia el sulfato potásico en vez del ácido sulfúrico diluido, porque no destruye la neutralidad de las soluciones.

§ 39. Fosfato sódico $PO_5, 2NaO, HO$.

Preparacion. Se calienta el ácido fosfórico del comercio, diluido en agua, y se le añade una solucion de carbonato sódico hasta que deje de hacer efervescencia, y que el líquido esté ligeramente alcalino; se filtra, se concentra el líquido convenientemente para que cristalice, y se purifican los cristales por repetidas recristalizaciones. Para usarle se disuelve una parte de esta sal en 10 de agua.

Reacion. No debe enturbiarse esta solucion calentada con amoniaco; con las sales de baryta y de plata debe formar precipitados enteramente solubles en el ácido nítrico diluido.

Uso. El fosfato sódico precipita por doble descomposicion las tierras alcalinas y todos los óxidos metálicos. Se emplea lo mismo para descubrir las tierras alcalinas en general, en las soluciones de que se han separado previamente todos los óxidos metálicos: tambien se ensayan con él los líquidos de que se ha estraido la baryta, la estrociana y la cal, para descubrir la magnesia mediante una adicion de amoniaco, el cual determina la precipitacion de esta tierra en forma de fosfato amónico magnésico.

§ 40. Antimonio potásico. $KO\ Sb\ O_5$.

Preparacion. Se mezclan cuatro partes de antimonio metálico del comercio con 9 de nitro, y se va echando la mezcla en porciones en un crisol de Hesse enrojecido, manteniendole á esta temperatura por algun tiempo. Se hierve la masa despues de fria con agua hasta que no se disuelva nada en ella, y se desecha el residuo. Se mezclan 30 partes de este residuo con 24 de carbonato potásico seco, y se somete la mezcla al calor rojo por espacio de media hora en un crisol de Hesse. La masa friable resultante se debe conservar en vasijas bien tapadas. Para preparar la solucion que haya de servir para los ensayos se agita una parte de la masa, finamente pulverizada, con veinte de agua á un calor suave, y despues de fria se filtra.

Uso. El ácido antimónico forma con la sosa una sal muy poco soluble: por consiguiente el antimoniato potásico nos facilita el medio de descubrir la sosa: pero como el ácido antimónico forma tambien combinaciones insolubles con las tierras alcalinas y con la mayor parte de los metales, no se puede emplear como reactivo de la sosa sino cuando la solucion que hay que ensayar no contiene mas que potasa y sosa (En cuanto á las precauciones que exige su uso vease el § 86.)

§ 41. Cromato potásico KO, CrO_3.

Preparacion. Se disuelve en agua el bicromato de potasa del comercio y se añade á esta solucion carbonato potásico hasta que tome un viso amarillento y se vuelva ligeramente alcalina. Se cristaliza, y para usarla se disuelve una parte de estos cristales bien lavados en diez de agua; la solucion debe estar néutra.

Uso. El cromato potásico descompone por doble afinidad casi todas las sales metálicas solubles. Como la mayor parte de los cromatos metálicos son muy poco solubles y por lo comun tienen colores característicos, pueden servir para dar á conocer los metales de que provienen. Se emplea principalmente esta sal para descubrir el plomo.

§ 42. Cianuro potásico KCy.

Preparacion. Se calienta suavemente revolviendole sin cesar el cianoférrito potásico del comercio hasta que haya perdido enteramente toda su agua de cristalizacion: se pulveriza, se mezclan 8 partes de él con tres de carbonato potásico perfectamente seco, se echa la mezcla en un crisol de Hesse, ó mejor aun de hierro, enrojecido y perfectamente tapado, y se eleva la temperatura al rojo blanco hasta que la masa se presente diáfana y en fusion tranquila. Se decanta entonces el cianuro potásico fundido en una cápsula de porcelana ó de plata ó en una lámina de hierro perfectamente limpia, calentadas previamente, teniendo cuidado de no verter el hierro que se ha separado y queda en polvo tenue en el fondo del crisol. Aun cuando el cianuro potásico preparado de este modo contenga siempre algo de cianato, no por eso deja de servir bien para la análisis. El cianato potásico que contiene se convierte cuando se disuelve en agua en carbonato amónico y carbonato potásico, segun la fórmula: $KO, NC_2O + 4HO = KO, CO_2 + NH_4O, CO_2$. Por consiguiente la fórmula de este cianuro potásico deberia espresarse por $5KCy + KO, CyO$. Para usarle se disuelve una parte en cuatro de agua, en frio.

Exámen. Debe ser perfectamente blanco, no contener pedazos de hierro ni partículas de carbon, y disolverse en agua sin dejar residuo; debe estar enteramente libre de ácido silícico y de súlfuro alcalino, precipitar por consiguiente las sales plúmbicas de color blanco puro, y disolverse enteramente en agua, cuando despues de sobresaturarle de clórido-hídrico se evapora hasta la sequedad.

Usos. El cianuro potásico que contiene cianato produce en la mayor parte de las sales metálicas precipitados insolubles de cianuros, óxidos ó carbonatos; los primeros se disuelven en el cianuro potásico; asi es que se pueden separar de los óxidos y de los demas compuestos que no se disuelven en él empleando un esceso de este reactivo. Entre los cianuros metálicos hay algunos que aun en presencia del ciánido hídrico libre permanecen en disolucion en forma de cianuros dobles metálicos de base de cianuro potásico; mientras que otros uniéndose con el cianó-

geno, forman con el nuevos radicales que quedan en disolucion unidos con el potasio. Los compuestos pertenecientes á esta segunda clase, que mas frecuentemente se encuentran, son los cianu-cobaltato, cianu-ferrato y cianu-ferrito potásicos. Se distinguen esencialmente de los compuestos pertenecientes á la primera clase, en que los ácidos diluidos no precipitan estos cianuros de su solucion en el cianuro potásico.

Este reactivo nos sirve en análisis para efectuar la importante separacion del cobalto del níquel, como tambien la del cobre del cadmio. (V. § 89 y 92).

§ 43. Ciano-ferrito potásico $C_6 N_3 Fe = 2K = Cfy = 2K$

Preparacion. El que se halla en el comercio es bastante puro para los usos analíticos, al efecto se disuelve una parte en doce de agua.

Uso. El cián-ido ferroso forma, con la mayor parte de los metales combinaciones insolubles en agua y que por lo comun tienen colores muy especiales, las cuales se forman por el cambio de bases cuando se pone esta sal en presencia de sales, cloruros ú otros compuestos metálicos. De todos los precipitados que forma este reactivo, los que tienen colores mas sobresalientes son los cianu-ferritos cúprico y férrico, por lo que se emplea especialmente para descubrir los óxidos cúprico y férrico.

§ 44. Ciano-ferrato potásico $C_{12} N_6 Fe_2 = 3K = Cfdy = 3K$.

Preparacion. Se hace pasar por una solucion de una parte de cianuro amarillo en 15 de agua una corriente lenta de cloro, hasta que el líquido no precipite ni haga tomar color azul á una solucion de *cloruro férrico*, y hasta que la solucion vista por transmision, especialmente á la luz de una bugía, presente un hermoso color rojo. Se concentra entonces el líquido evaporándole á fuego desnudo y se acaba de desecar en baño de maria. El residuo se disuelve en 4 partes de agua, se filtra, se evapora con rapidez hasta la mitad del volúmen primitivo, y se deja cristalizar. Los cristales obtenidos se disuelven en tres partes de agua, y la solucion concentrada de nuevo hasta la mitad se abandona á sí misma. Para usarla se disuelve una parte de los magníficos cristales rojos obtenidos de este modo en 10 de agua.

Exámen. Esta solucion segun acabamos de decir no debe precipitar ni tomar color azul por la adicion de cloruro férrico.

Uso. El *ciano-ferrato* potásico se descompone en presencia de las oxisales metálicas, absolutamente del mismo modo que el cianoferrito potásico. Siendo entre estas sales el que tiene color mas notable el *ciano-ferrato ferroso*, se usa este reactivo casi únicamente para descubrir el óxido ferroso. Para este último uso es fácil prepararle con rapidez, añadiendo *en frio*, y evitando que la mezcla se caliente, ácido nítrico gota á gota á una solucion de cianu-ferrito potásico hasta que no precipite mas cloruro férrico.

§ 45. Sulfo-cianuro potásico. $C y S_2 + K$.

Preparacion. Se pone en una vasija de hierro, que tenga su tapadera, una mezcla de 16 partes de cianoferrito potásico desecado, 17 de carbonato potásico y 32 de azufre, y se calienta suavemente hasta fundirla, conservándola á esta temperatura hasta que la masa, que al principio se hincha sobremanera, entre en fusion tranquila y aparezca trasparente; entonces se aumenta la temperatura por algunos instantes

al rojo débil para destruir el hipofósfito potásico que se haya formado. Cuando la masa está á medio enfriar, y todavía blanda se la saca del crisol, se machaca y se hierve repetidas veces con alcool: por el enfriamiento de esta solucion alcoólica se forman cristales incoloros de sulfocianuro potásico; las aguas madres se destilan despues para obtener el resto de la sal. Para el uso comun se disuelve una parte de esta en 10 de agua.

Uso. El sulfo-cianuro potásico sirve para descubrir el óxido férrico, cuya presencia manifiesta en una porcion de casos, con mucha mas precision que todos los reactivos empleados hasta el dia con este objeto, y á los que debe preferirse con mucha razon.

§ 46. Fluor-hidrato silícico. $3HFl, + 2Si\ Fl_3$

Preparacion. Se echan seis partes de ácido sulfúrico sobre una mezcla de una parte de arena y otra de espato fluor en polvo fino, colocada en un balon de vidrio cuyo tapon esté atravesado por el estremo de un tubo de doble curvatura, y cuyo estremo opuesto entre algunas líneas en una capa de mercurio que se pone en el fondo de una probeta larga de pie. Se añaden 4 partes de agua y se calienta el balon en baño de arena para favorecer el desprendimiento de gas, que empieza en frio. En el momento en que llegan las burbujas de gas al contacto del agua se forma un precipitado de hidrato de ácido silícico procedente de que de tres equivalentes de fluorido silícico producido, el uno se descompone con 3 equivalentes de agua en ácido silícico que se precipita y en fluórido-hídrico que uniéndose á los dos equivalentes de fluorido-silícico no descompuesto forma con ellos fluoridrato silícico $3Si\ Fl_3 + 3HO = 3HFl + 2SiFl + SiO_3$. El tubo que conduce el gas es preciso que esté sumerjido en el mercurio por razon de la consistencia gelatinosa que afecta el ácido silícico hidratado, porque si lo estuviese en agua se obstruiria en seguida. En el líquido se forman, especialmente al fin de la operacion, unas especies de tubos que se deben deshacer segun se van formando porque dejan escapar el gas sin descomponer. Cuando la mezcla ya no desprende mas gas se vierte el líquido gelatinoso sobre un lienzo y se esprime la parte fluida, la cual se filtra y se conserva para el uso.

Exámen. El fluorhidrato silícico diluido en dos partes de agua no debe precipitar las sales de estronciana.

Usos. Este ácido en presencia de los óxidos se descompone en agua y en fluosilicatos metálicos, los cuales, siendo unos solubles y otros insolubles, se pueden separar con este reactivo. En análisis le empleamos para reconocer la barita.

§ 47. Oxalato amónico. $NH_4O, \overset{\Lambda}{O}$.

Preparacion. Se echa amoniaco en una solucion acuosa de ácido oxálico hasta que la solucion esté debilmente alcalina y se pone á cristalizar. Para usarle se disuelve una parte de sal bien lavada, en 24 de agua.

Exámen. Cuando calcinado sobre una hoja de platino deja un residuo fijo, debe volverse á cristalizar.

Usos. El ácido oxálico produce con muchas bases sales insolubles en agua, por lo que el oxalato amónico forma en la solucion de muchos metales y principalmente de las sales cálcicas, baríticas y estróncicas precipitados mas ó menos insolubles. El oxalato amónico se usa en análisis para reconocer y aislar la cal.

§ 48. Acido tártrico. $C_4H_2O_3 = \dot{T}$.

Preparacion. El del comercio es bastante puro; y es mejor conservarlo en polvo que disuelto, porque de este último modo se tarda en descomponerse.

Uso. Cuando se echa ácido tártrico en las soluciones de hierro, manganeso, cromo, alumina, cobalto y otros muchos metales, ya no son precipitables por los álcalis, porque han pasado al estado de tartratos dobles indescomponibles por estos. Esta propiedad hace que sirva el ácido tártrico para separar los metales cuya precipitacion impide, de los otros. Como este ácido forma con la potasa y no con la sosa una sal ácida poco soluble, sirve para distinguir entre sí estos dos álcalis.

§ 49. Barita cáustica. BaO.

Preparacion. Se hierve el sulfuro barítico (§ 33) en 20 partes de agua, en la que se ha puesto un exceso de batiduras de cobre pulverizadas; se continúa la ebullicion de la mezcla, hasta que echando una gota en una sal de plomo no le de color negro. Se filtra todo mientras está caliente, se añade á la solucion bastante agua para que solo pueda haber una pequeña cantidad de hidrato barítico que cristalice, y se conserva en frascos bien tapados. Cuando retiene cobre se añade con precaucion un poco de sulfido barítico y se filtra de nuevo para separar el sulfuro cúprico. Otro procedimiento consiste en calcinar el nitrato barítico hasta al rojo vivo en un crisol de porcelana bien tapado y colocado dentro de otro crisol de Hesse tapado tambien para evitar las pérdidas de sustancia. La masa blanca y porosa que queda en el crisol es el óxido bárico enteramente puro, por lo que debe preferirse este á la preparacion anterior.

Usos. La barita cáustica se emplea en la potasa con bastante ventaja; desaloja y precipita de sus combinaciones salinas los óxidos metálicos y las tierras insolubles en agua. La análisis solo nos sirve para precipitar la magnesia; podemos emplear tambien con este objeto una solucion de sulfuro barítico, en razon de la barita cáustica que siempre contiene cuando la temperatura á que se ha preparado el sulfuro barítico no se ha elevado extremadamente. El agua de barita puede emplearse como las sales de que hemos hablado antes para precipitar los ácidos que forman con esta tierra combinaciones insolubles. Nosotros no la empleamos, sin embargo, de este modo sino para descubrir el ácido carbónico.

§ 50. Carbonato barítico.

Preparacion. Véase mas arriba § 31. Cuando se quiera usar de esta sal, que debe estar bien lavada y desecada, se tritura con agua y se conserva en un frasco tapado la mezcla líquida resultante. Antes de usarse esta sal debe agitarse fuertemente la vasija.

Uso. Como el carbonato barítico precipita completamente de sus disoluciones, aun en frio, el óxido férrico, sin descomponer las de los óxidos ferroso, manganoso, cúrico, niquelico y cobáltico, suministra un medio excelente de separar estos últimos óxidos del primero. Sirve tambien para separar con la misma facilidad el níquel del cobalto, porque en una solucion de estos dos metales que esté ácida y saturada de cloro precipita todo el cobalto en forma de óxido cobáltico, y deja todo el níquel en disolucion.

§ 51. Cloruro estañoso. Sn Cl.

Preparacion. Se funde el estaño y cuando está líquido se echa en un almirez, en el que se pulveriza triturando'o sin cesar hasta que se enfrie completamente. Se hierve por mucho tiempo en un balon con clorido hídrico concentrado, teniendo cuidado de que el estaño esté siempre en esceso. Se diluye la solucion en cuatro tantos de agua, se le añade una pequeña cantidad de clórido hídrico y se filtra. Esta solucion se repone en frascos perfectamente tapados en cuyo fondo se ponen algunos fragmentitos de estaño metálico. Omitiendo una ú otra de estas precauciones el reactivo no tarda en echarse á perder enteramente pasando al estado de clórido-estáñico.

Examen. El cloruro estañoso debe producir instantaneamente en las soluciones de cloruro mercúrico un precipitado blanco de cloruro mercurioso. El sulfido hídrico debe precipitarle de color pardo oscuro: y el ácido sulfúrico no debe precipitarle ni enturbirle.

Usos. La gran tendencia que tiene el cloruro estañoso á absorver el oxígeno, para transformarse en óxido estáñico, ó mas bien en clórido estáñico, pues que este compuesto se forma con ausilio del clórido hídrico libre en el liquido en el momento en que se origina el ácido estáñico, hace que este reactivo sea uno de nuestros mas poderosos medios de reduccion. Le usamos en análisis para descubrir el mercurio y el oro: cuando se destina á la investigacion de este último metal debe mezclarse con un poco de ácido nítrico, pero sin calentarle.

§ 52. Clórido áurico. Au Cl_3

Preparacion. Se echa un esceso de ácido cloro-nítrico sobre oro en panes ó láminas delgadas, que no hay inconveniente que contengan plata ó cobre, y se calienta suavemente hasta que no disuelva mas. En caso de que el oro contenga cobre, lo que se conoce en el color pardo rojizo del precipitado que produce el cianuro ferroso potásico en algunas gotas de la solucion diluida en agua, se le añade un esceso de sulfato ferroso, con lo que se precipita todo el oro en estado metálico en forma de un polvo sumamente tenue de color pardo negruzco, el cual se lava en un baloncito y se redisuelve en agua regia. Se evapora hasta sequedad en baño de maria y se disuelve el residuo en 30 partes de agua Si el oro contenía plata se separa esta, al tratarle por el agua regia, en forma de cloruro argéntico insoluble, que no perjudicando para nada á la marcha de la operacion, permite continuarla absolutamente lo mismo que cuando el líquido solo contiene oro puro.

Uso. El clórido áurico por la gran tendencia que tiene á abandonar el cloro, transforma facilmente los cloruros en clóridos, los oxídulos en óxidos, cloruros etc. Estos fenómenos de oxidacion van por lo comun acompañados de la precipitacion de oro metálico en forma de polvo pardo negro. En análisis solo le usamos para descubrir el óxido estañoso, en cuyas soluciones produce como dejamos dicho antes, un precipitado, ó les da color de púrpura. (V. § 95, b, 6.)

§ 53. Clórido platínico. Pt Cl_2

Preparacion. Se toman hilos ó láminas delgadas de platino y se hierven con ácido nítrico para purificarlos. Despues se ponen en un balon de cuello estrecho, y se añade clórido hídrico concentrado adicionado con un poco de ácido nítrico. Se abandona el balon por bastante tiempo á un calor suave en baño de arena, cu-

dando de añadir de cuando en cuando una corta porcion de ácido nítrico hasta que todo el platino se haya disuelto. Se evapora la solucion en baño de maría hasta sequedad añadiendo cloruro hídrico y se disuelve el residuo en 10 partes de agua.

Uso. El clórido platínico forma con los cloruros sódico y potásico sales dobles insolubles al paso que no precipita el cloruro sódico, por lo cual sirve para descubrir las dos primeras de estas bases. Es el reactivo mas sensible de la potasa.

§ 54. **Cinc Zn.**

Se compra bien ese destilado que no contenga vestigio alguno de arsénico, la cual se averigua por el procedimiento que se indica en el párrafo 9.º, á: se funde, y se echa parte de él en varas pocó á poco en gran cantidad de agua fria, vaciando la otra parte en moldes de madera frotados con creta para obtenerlo en barritas.

Uso. La gran afinidad del cinc con el oxígeno, y de su óxido con los ácidos, hace que precipite de sus soluciones salinas muchos metales en estado de regulo, apoderándose de su oxígeno y de su ácido; y como dichos metales precipitados de este modo pueden presentarse con una forma, color ó otro carácter especial, se puede no solo valerse por medio del cinc, sino tambien reconocerlos algunas veces. Las limaduras se emplean principalmente para precipitar el estaño, y muy frecuentemente para preparar el hidrógeno

§ 55. **Hierro. Fe.**

El hierro reduce lo mismo que el cinc diversos metales precipitándolos en estado de régulos. Nosotros le usamos especialmente para descubrir el cobre, el cual se precipita sobre su superficie con su color propio. Para dichos ensayos se deben emplear pedazos de hierro perfectamente limpios, como anillos de barras, fragmentos de fundicion, etc.

§ 56. **Cobre. Cu.**

Este metal no le empleamos absolutamente mas que para descubrir el mercurio, el cual se precipita sobre él de sus soluciones ácidas en forma de polvo gris que toma brillo metálico cuando se frota. Para este objeto puede servir cualquier moneda de cobre limpiandola perfectamente.

b. Reactivos especiales empleados esencialmente para reconocer ó separar los ácidos.

§ 57. **Acetato potásico. KO. Ā.**

Preparacion. Se disuelve una parte de carbonato potásico puro en 2 de agua y se satura exactamente la solucion caliente con ácido acético.

Uso. Todas las sales potásicas pueden servir para descubrir el ácido tártrico en el que producen un precipitado de cremor tártaro: sin embargo debe preferirse para este fin el acetato potásico porque el cremor que se forma es insoluble en el ácido acético que queda en libertad. Tambien sirve el acetito potásico para precipitar de sus disoluciones en los ácidos minerales ciertas combinaciones insolubles en el ácido acético. En los análisis se emplea muy especialmente para precipitar de su solucion en el clórido hídrico el tanato férrico originado de la descomposicion de los taninos tartros. Como este reactivo se usa muy rara vez, conviene no prepararlo sino en el momento de necesitarle.

§ 58. Cal cáustica. CaO.

Preparacion. Se echa agua destilada fria sobre hidrato de cal recien preparado, se revuelve perfectamente y se abandona por algun tiempo: se decanta el agua que puede contener algunos álcalis, y se repite el mismo tratamiento otras dos veces arrojando tambien la segunda agua, y conservando la tercera, la cual se decanta cuando está bien clara y se conserva en frascos perfectamente tapados.

Exámen. El agua de cal debe enverdecer fuertemente el jarabe de violetas y el papel de dalia, y producir un abundante precipitado con el carbonato potásico. Cuando no presenta estos caracteres, que desaparecen rápidamente si se la deja espuesta al aire libre, no sirve para nada.

Ademas del agua de cal se debe tambien tener repuesta siempre cal cáustica.

Uso. La cal forma sales soluble con algunos ácidos, é insolubles con otros; por lo que se emplea para separar estos de aquellos. Y como muchos de los ácidos que precipita, no lo verifican sino en circunstancias dadas, por ejemplo la ebulicion, (tal es el ácido cítrico), se utiliza esta propiedad para subdividirlos en grupos. Nosotros usamos el agua de cal en particular para descubrir el ácido carbónico, y distinguir entre sí los ácidos racémico, tártrico y cítrico. El hidrato de cal sirve como la potasa cáustica para dejar en libertad el amoniaco, para cuyo fin es preferible á ella en ciertos casos.

§ 59. Sulfato cálcico. CaO, SO_3

Preparacion. Se echa ácido sulfúrico diluido en una solucion concentrada de cloruro cálcico; se lava bien el precipitado que se forma, se pone en digestion en agua por algun tiempo revolviendo la mezcla de cuando en cuando, se deja sedimentar, y se conserva la solucion clara para el uso.

Uso. El sulfato cálcico se usa para subdividir los ácidos precipitables por el cloruro cálcico, porque en razon de su poca solubilidad no se precipita sino por algunos de los ácidos de este grupo, tales por ejemplo como los ácidos oxálico y racémico. La solucion de yeso se emplea tambien como reactivo de las bases para distinguir la barita y la estronciana de la cal; porque es claro que no puede precipitar esta última, mientras que actua sobre las otras dos del mismo modo que el ácido sulfúrico muy diluido, es decir, que precipita inmediatamente la barita, y solo al cabo de cierto tiempo la estronciana.

§ 60. Cloruro magnésico. MgCl.

Preparacion. Se calienta una mezcla de una parte de clórido hídrico y dos de agua, y se le va añadiendo carbonato magnésico básico (*magnesia carbónica* de las boticas) hasta que desaparezca la acidez. Se hierve segunda vez la solucion, se filtra y se conserva para el uso. El sulfato magnésico puede reemplazar en la mayor parte de casos á este cloruro.

Uso. El cloruro magnésico se usa casi esclusivamente para reconocer el ácido fosfórico, en cuyas sales produce, mediante la adicion del amoniaco, un precipitado casi absolutamente insoluble de fosfato amónico magnésico, cuyas propiedades son muy características.

§ 61. Sulfato ferroso. FeO, SO_3

Preparacion. Se echa en ácido sulfúrico diluido un esceso de pedazos de hier-

re bien limpios, y se vuelcia hasta que no se desprenda hidrógeno: se filtra la solucion, se le añaden algunas gotas de ácido sulfúrico diluido y se deja enfriar. Si la solucion está suficientemente concentrada se forman luego cristales; en caso contrario se debe evaporar para concentrarla. Se lavan estos cristales con agua acidulada con ácido sulfúrico, se desecan y se guardan para el uso.

Uso. El sulfato ferroso es uno de los que tiene más tendencia á pasar á sulfato férrico absorviendo el oxígeno, es uno de nuestros agentes reductores mas poderosos. En análisis le empleamos constantemente para reducir el ácido nítrico, del que separa ácido nítrico quitándole tres átomos de oxígeno. Esta descomposicion va acompañada de la formacion de una combinacion particular de color pardo negruzco oscuro, que se produce al contacto del ácido nítrico con el sulfato ferroso un descomposado; cuya disolucion pone de manifiesto del modo mas claro y característico la presencia del ácido nítrico. Puede servir tambien para descubrir el cianó-ferrito hídrico con el que forma una especie de azul de Prusia é igualmente descubre el oro precipitándole de sus soluciones en estado metálico.

§ 82. Solucion ferroso-férrica. $FeO, SO_3 + Fe_2Cl_3$.

Este reactivo no se debe preparar sino cuando se va á hacer uso de él, mezclando en una solucion de sulfato ferroso un poco de cloruro férrico. Sirve para descubrir el cianógeno hídrico, que en efecto cianuros se explica en el § 101,*d*, 2, origina un precipitado de cianó-ferrito ferroso férrico, ó azul de Prusia.

§ 83. Óxido plúmbico. PbO.

Sirve para descubrir el ácido acético libre porque no produce sino con él solo una combinacion difícilmente soluble. El litargirio del comercio finamente pulverizado se encuentra bueno para este uso (§ 104, *a*, 7.)

§ 84. Acetato plumbico. PbO, $\dot{A}$.

La sal de Saturno de primera suerte del comercio es bastante pura. Para usarla se disuelve una parte en 10 de agua.

Uso. El ácido plúmbico forma con muchos ácidos precipitados insolubles, algunos de los cuales son notables por su color ó por propiedades muy características por consiguiente pueden servir para descubrir estos ácidos cuando hallan ácidos ó sus sales. Así, por ejemplo, se puede reconocer facilmente el cromato plúmbico en su color amarillo, el fosfato de la misma base por la reaccion particular que presenta tratándole al soplete, y el sulfato por su gran insolubilidad.

§ 85. Acetato plúmbico básico (vinagre de plomo). $2PbO, \dot{A}$.

Preparacion. Se ponen en una botella 7 partes de litargirio finamente pulverizado, 6 de acetato plúmbico y 30 de agua: se tapa, y se abandona en un sitio caliente, teniendo cuidado de agitarla de cuando en cuando hasta que el precipitado que se observa en su parte inferior esté perfectamente blanco. Se decanta el líquido claro y se conserva en frascos bien tapados. Cuando la solucion contiene cobre, lo que se conoce en que toma color azul por la adicion del amoniaco, no está en disposicion de servir para los ensayos: en este caso podrá utilizarse poniendola en digestion con plomo metálico hasta que todo el cobre se haya separado.

Uso. El acetato plúmbico básico precipita como el acetato neutro todos los ácidos que forman con el óxido plúmbico compuestos insolubles, y muy comunmente

te que él los que de ellos se disuelven en el ácido acético. En análisis sirve especialmente para descubrir el súlfido hídrico, del que es el reactivo mas sensible. Sirve tambien para neutralizar los ácidos libres, siempre que no se quiere introducir álcalis en los líquidos, como por ejemplo cuando se desea hacer precipitable por el agua una solucion muy ácida de nitrato bismútico.

§ 66. Hidrato bismútico. BiO_3,HO.

Se echa en ácido azoótico puro, de 1,2 de peso específico, bismuto en polvo grueso hasta que no se disuelva mas favoreciendo la disolucion con un calor suave: preparada de este modo la solucion se diluye en un volúmen casi igual de agua caliente; se filtra y el licor filtrado se echa en 10 ó 20 partes de agua y se va echando amoniaco hasta que haya un esceso muy sensible en la solucion lechosa que resulta. Se calienta y se lava el precipitado primero por decantacion y despues sobre un filtro, y por último se seca entre papel de estraza á un calor suave.

Uso. Hervido con las soluciones alcalinas de los súlfuros metálicos se descompone el óxido de bismuto formando óxidos con sus bases y súlfuro bismútico. Es mejor emplear con este objeto este óxido que no el óxido cúprico que se usa tambien para lo mismo, porque poniendo una nueva cantidad en la solucion que se quiere descomponer se reconoce al punto por el color si la reaccion está terminada ó no. Tiene ademas la ventaja sobre el óxido cúprico de no disolverse como él en las soluciones alcalinas cuando hay en ellas sustancias orgánicas, y de no reducir entonces los cuerpos oxidados facilmente reductibles. Nosotros le usamos principalmente tambien para transformar los súlfidos arsenioso y arsénico en sus ácidos correspondientes, lo cual no es posible con el óxido cúprico que transforma al momento en ácido arsenioso el ácido arsénico pasando él mismo al estado de óxido cuproso.

§ 67. Sulfato cúprico. CuO, SO_3

Preparacion. Se purifica el vitriolo del comercio mediante repetidas cristalizaciones.

Uso. Le usamos en análisis para precipitar el yodido hídrico en forma de yoduro cuproso; para esto es menester mezclar la solucion de una parte de sulfato cúprico con dos partes y media de sulfato ferroso, sin lo cual se precipitaria la mitad del yodo en estado libre. El óxido ferroso pasa al estado de óxido férrico haciendo tambien pasar el óxido cúprico á óxido cuproso. El sulfato cúprico es tambien un reactivo muy sensible pero no muy característico de los ácidos arsenioso y arsénico. Para esto se debe preparar primero sulfato cúprico amónico echando amoniaco en una solucion de sulfato cúprico hasta que el precipitado que forme al principio se redisuelva. Sin embargo preparado de otra manera, es decir, adicionado con potasa el sulfato cúprico, nos presenta un medio escelente para distinguir el ácido arsenioso del ácido arsénico, porque en presencia del primero deja depositar óxido cuproso rojo (V. § 93, *d*). Esta sal puede tambien servir para descubrir el cianoférrido hídrico.

§ 68. Nitrato mercurioso. Hg_2O, NO_5

Preparacion. Se calientan suavemente en un balancito 9 partes de ácido nítri-

en de la gravedad de 1.25, con 10 de mercurio hasta que no se desprendan vapores rojos. Se hierve por bastante tiempo el líquido con el mercurio no disuelto reemplazando el agua que se evapora, hasta que enfriando un poco de la solucion se precipite todo el mercurio por la sal comun, en forma de cloruro mercurioso. Tan completamente que el cloruro estañoso no vuelva precipitado alguno en el líquido que sobrenada. Se agita la solucion con el mercurio metálico hasta que se enfríe, se bituran los cristales resultantes y se disuelven en 20 partes de agua fria añadiendo un poco de ácido nítrico, y despues de filtrada, si no está bien clara, se conserva en frascos en cuyo fondo se pone un poco de mercurio vivo.

Uso. El nitrato mercurioso presenta las mismas reacciones con corta diferencia que la sal de plata que le corresponde. Precipita muchos ácidos con especialidad los hidrogenados, y sirve tambien para reconocer muchos miembros facilmente oxidables entre ellos el ácido fórmico, que oxidandose á espensas del oxígeno del óxido mercurioso deja en libertad parte del mercurio en estado metálico, lo cual suministra un carácter muy terminante.

§ 69. Oxido mercúrico. HgO

Se pulveriza lo mas finamente que se pueda el óxido mercúrico del comercio despues de humedecerle ligeramente con alcool para evitar que se pierda el polvo en la atmósfera, y se conserva para el uso. Como el óxido mercúrico no se disuelve en las soluciones alcalinas sino cuando contienen cianido hídrico, ofrece un medio seguro de reconocer su presencia. (V, § 101, *d*).

§ 70. Cloruro mercúrico. Hg, Cl.

El del comercio es bastante puro; para usarle se disuelve una parte en 16 de agua.

Uso. Esta sal produce con muchos ácidos, como por ejemplo el yodido hídrico, precipitados que tienen colores característicos. Sin embargo no es el reactivo de mas utilidad para el descubrimiento de los ácidos. Teniendo ademas la propiedad de obrar como oxidante con diversos hacen la presencia de los cuerpos fácilmente oxidables, como v. g. el cloruro estañoso, ocasionando al momento un precipitado de cloruro mercurioso.

§ 71. Acido sulfuroso. SO_2

Preparacion. Se calientan carbones pequeños con siete á ocho veces su peso de ácido sulfúrico del comercio en un balon, y el gas que se desprende se recoje en un frasco en que se ha puesto agua fria, despues de atravesar otro frasco de lavacion, continuando la operacion hasta que el agua no absorva mas gas; y se conserva esta solucion en frascos bien tapados.

Uso. El ácido sulfuroso es uno de los cuerpos reductores mas enérgicos que poseemos, por la gran tendencia que tiene á absorver el oxígeno para convertirse en ácido sulfúrico: precipita del mismo modo que lo se hizo el cloruro estañoso, el mercurio metálico de sus soluciones salinas, y el óxido crómico del ácido crómico. En análisis empleamos el ácido sulfuroso frecuentemente para transformar el ácido arsénico en ácido arsenioso, con el objeto de precipitar casi total y completamente todo el arsénico por el súlfido hídrico (§ 93, *c*). Siempre que hayamos de usar este reactivo debemos cerciorarnos de que está en buen estado de servir, lo cual facilmente se conoce por el olor.

§ Sulfito sódico. NaO, SO_2

Se opera como hemos dicho en el § 71 para obtener una corriente de gas sulfuroso que despues de atravesar el frasco de locion vaya á parar á una solucion de carbonato sódico hasta que no se absorva mas.

Uso. El sulfito sódico puede emplearse en la mayor parte de casos en vez del ácido sulfuroso en disolucion, sobre el que tiene la ventaja de conservarse con mas facilidad y de estar mas concentrado. Se usa especialmente para transformar las sales férricas en sales ferrosas como sucede por ejemplo cuando se trata de descubrir el ácido fosfórico en los minerales de hierro y en las tierras labrantías.

§ 73. Cloro. Cl.

Preparacion. Se echan en un baloncito una parte de sobreóxido mangánico pulverizado y 4 ó 5 partes de clorído hídrico del comercio; se calienta suavemente, y el gas que se desprende se hace pasar á una vasija que contenga de 30 á 40 partes de agua que se debe procurar se mantenga tan fria como sea posible. Esta solucion de cloro debe conservarse en un frasco bien tapado y á cubierto de la luz la cual la descompone en oxígeno y en clorído hídrico procedente de la accion del cloro sobre el agua.

Uso. Como el cloro tiene con los metales y con el hidrógeno mas afinidad que el bromo y el yodo, empleamos su solucion acuosa para desalojar estos dos últimos cuerpos de la mayor parte de sus combinaciones. Debe tenerse la precaucion de no emplear el agua de cloro en esceso en ciertos casos, como cuando, por ejemplo, se quiere descubrir el yodo por la fécula (§ 101,*c*) en razon de que el cloro forma con el yodo y el bromo compuestos que no tienen absolutamente las mismas propiedades que estos metaloides libres. El cloro sirve tambien para descubrir las sustancias vegetales, en cuya presencia descompone el agua dirigiendose el oxígeno sobre ellas para alterarlas, mientras que su hidrógeno forma con él clorído hídrico. Cuando se quiere usar el cloro de un modo análogo es mejor hacerle que se desprenda en la misma solucion en que se hallan las sustancias orgánicas, hirvirviendola despues de añadirle clorído hídrico y echando entonces en pequeñas porciones clorato potásico, con lo que se desprende cloro y ácido cloroso quedando en el líquido cloruro potásico y agua (V. § 102, *b*, 7.)

§ 74. Solucion de índigo.

Preparacion. Se espone á un calor suave una mezcla de una parte de índigo en polvo y 7 de ácido sulfúrico fumante; para usarla se diluye en suficiente cantidad de agua para que no tenga mas que un ligero color azul.

Uso. Hirviendo el índigo con el ácido nítrico se destruye y se transforma en productos oxidados de color amarillo, de cuya reaccion se ha sacado partido para descubrir el ácido nítrico libre ó combinado con las bases, despues de ponerle en libertad en este último caso mediante la adicion previa del ácido sulfúrico.

§ 75. Engrudo de almidon.

Preparacion. Se tritura con agua la harina ó fécula comun, y se pone á hervir sin dejar de menearla hasta que la mezcla bien homogénea tenga la consistencia de pasta clara casi líquida.

Uso. La fécula forma con el yodo libre una combinacion particular de color negro azulado el cual es tan intenso que sirve para dar á reconocer estos dos cuer-

pos en los líquidos por diluidos que estén. Es un reactivo mucho menos sensible para el bromo. El color rojo anaranjado que forma el engrudo con este cuerpo no es ni con mucho tan característico como el que comunica al yodo.

B. REACTIVOS POR LA VIA SECA.

1. *Procedimientos de desagregacion y descomposicion.*

§ 76. Mezcla de carbonato sódico y potásico. $NaO, CO_2 + KO, CO_2$

Preparacion. Se trituran juntas 16 partes de carbonato sódico eflorecido con 13 de carbonato potásico desecado, y se conserva la mezcla en una vasija bien tapada.

Uso. Cuando se funde el ácido silícico ó un silicato con cerca de 4 partes, es decir, con un exceso de carbonato potásico ó sódico, se desprende de los carbónicos, porque se forma un silicato alcalino básico estable en agua al paso que se precipitan los óxidos metálicos con quienes podia estar combinado el ácido silícico. Separado una vez de este último por medio del agua el silicato alcalino, se precipita por el cloruro bárico en estado silícico en forma gelatinosa. Sin embargo por lo general para reconocer el ácido silícico en la masa calcinada y separarla de ella se la trata por los ácidos nítrico ó clorhídrico diluidos, se evapora la solucion hasta sequedad, y el residuo se vuelve á tratar de nuevo por dichos ácidos; se añade agua que disuelve las sales metálicas y deja el ácido silícico en forma de polvo insoluble. Fundiendo un carbonato alcalino con sulfato bárico, estroncico ó cálcico, se forman carbonatos de las bases dichas y sulfatos alcalinos, combinaciones en las que es fácil reconocer el ácido y la base de la sustancia que se trata de estudiar. Para descomponer los silicatos y los sulfatos insolubles no empleamos los carbonatos potásico ó sódico solos, sino una mezcla de los dos en las proporciones indicadas mas arriba, porque siendo su punto de fusion inferior al de sus dos partes constituyentes, facilita el medio de desagregar los cuerpos á la temperatura de fusion. La descomposicion por medio de los carbonatos alcalinos se hace siempre en un crisol de platino cuando la sosa no contiene óxidos metálicos fácilmente reductibles.

§ 77. Hidrato barítico. BaO, HO.

Preparacion. Se expone en una cápsula de porcelana á un calor suave cristales de barita, preparados segun se ha dicho en el § 49, hasta que hayan perdido toda su agua de cristalizacion. Se tritura la masa blanca que queda y se conserva para el uso en vasijas bien tapadas. Cuando el óxido barítico se ha obtenido por medio de la calcinacion del nitrato, se le reduce á hidrato estinguiendole con un poco de agua absolutamente lo mismo que se hace con la cal viva.

Uso. El hidrato barítico se funde al rojo débil sin perder su agua. Cuando se funde un cuerpo que contiene ácido silícico con cuatro veces su peso de hidrato barítico, se descompone formando un silicato barítico potásico, quedando en libertad el óxido con que se hallaba unido el ácido silícico. Tratando la masa fundida con el cloruro hídrico muy diluido, evaporando la disolucion hasta sequedad y volviendo á tratar el residuo con dicho ácido diluido, no se disuelve el ácido silícico, mientras que los óxidos se convierten en las soluciones clorurus. El hidrato barítico se emplea en análisis para descomponer los silicatos que contienen álcalis; siendo preferible para este objeto al carbonato y al nitrato barítico que tambien podrian servir al intento, porque se funde mas fácilmente que el primero y no desprende la gran

cantidad de gas que el segundo con riesgo de lanzar fuera parte de la sustancia. Las desagregaciones con el hidrato barítico se practican en crisoles de platino ó de plata.

§ 78. Nitrato potásico. $KO + NO_5$

Prparacion. Se pone á hervir agua y se va echando en ella salitre del comercio hasta saturarla bien. Se diluye entonces la solucion con un poco de agua y se filtra hirviendo en una vasija propia para recojer precipitados metida en agua fria, agitandola sin cesar hasta que se haya enfriado completamente. Se echa en un filtro el polvo cristalino resultante y se lava con agua bien fria hasta que ensayando con el nitrato argéntico el agua de locion no dé precipitado. Se seca y se guarda para el uso.

Exámen. La solucion de nitrato potásico no debe enturbiarse con las sales de barita ni de plata, ni dar precipitado con el carbonato potásico.

Uso. El salitre en virtud de la propiedad que tiene de ceder oxígeno á las sustancias combustibles con quienes se calienta nos sirve de un poderoso oxidante. Le empleamos principalmente para transformar muchos súlfuros metálicos, como son los de estaño, antimonio y arsénico, en óxidos y ácidos; y tambien para efectuar rápidamente la combustion total de las materias orgánicas. Para lo primero es preferible en general valerse del nitrato sódico, y para lo segundo del nitrato amónico que se prepara saturando ácido nítrico con carbonato amónico.

2. *Reactivos para el soplete.*

§ 79. Carbon. C.

Para los ensayos al soplete se puede echar mano de toda clase de carbon que esté bien quemado; pero sin embargo el de abeto y el de tilo son mejores que cualquier otro. Se deben escojer los pedazos bien homogéneos porque los nudosos saltan y despiden fuera las sustancias que se ensayan.

Uso. El carbon se usa principalmente como sustentáculo en los ensayos al soplete (§ 13) para cuyo objeto es un cuerpo muy precioso, 1.° por su infusibilidad; 2.° porque conduce mal el calórico, cuya propiedad permite que se pueda elevar la temperatura mucho mas que sobre otro sustentáculo cualquiera; 3.° por su porosidad, mediante la cual absorve los cuerpos facilmente fusibles como el borax y la sosa, quedandose en la superficie los infusibles; 4.° y por último por su potencia reductriz que secunda sobremanera la de la llama interior del soplete. El carbon en polvo ó en pedazos pequeños se emplea para reducir los ácidos arsenioso y arséco, reduccion que verifica al calor rojo quitándoles el oxígeno. Algunas veces para aislar el arsénico es necesario añadir al carbon un carbonato alcalino; en tales casos se emplea una mezcla de carbonato sódico eflorecido y de negro de humo, que se enrojece en un crisol y se conserva en frascos bien tapados.

§ 80. Carbonato sódico. NaO, CO_2

Preparacion. Se mezcla perfectamente una parte de carbonato de sosa cristalizado con tres de la misma sal eflorecida y se ponen en un cuello de retorta rota, un tubo ancho, ú otra vasija de figura análoga. Se deja abierta una de sus estremidades y se adapta á la otra un corcho que dé paso á un tubo procedente de un aparato para desprender gases, en el que se ha puesto carbonato cálcico y clórido

libre; el ácido carbónico que se desprende transforma toda la sosa en bicarbonato. Se reconoce que el carbonato sódico está enteramente saturado de ácido carbónico, en que disminuye el efervescencia que se había desarrollado al principio en la mezcla, y en que aproximando una bujía encendida á la estremidad abierta del tubo se apaga al instante. En este caso se echa la sal en un embudo y se lava con agua fria hasta que sobresaturada con ácido nítrico el agua de lavado, no precipite con el cloruro barítico ni con el nitrato argéntico. Entonces se pone á secar la sal y se carboniza en un crisol de platino, de plata ó de porcelana transformándola por este medio en carbonato sódico simple, porque se la priva de un equivalente de ácido carbónico.

Ensayos. El mismo que hemos dicho del carbonato potásico. El sulfidrato amónico no debe alterar su solucion.

Usos. La gran fusibilidad de la sosa hasta la accion reductriz de la llama interior del soplete sobre los cuerpos oxidados, porque fundiéndose pone mas fácilmente en contacto el carbon con el óxido, permitiendo de este modo á la llama obrar al mismo tiempo sobre toda la sustancia que se ensaya: en este caso la sosa se une de modo íntimo pór sus propiedades básicas. Cuando el ensayo es muy pequeño puede suceder que el metal penetre por los poros del carbon. Para evitarlo es necesario deprimir con la punta del cuchillo todo el hoyo del carbon con las partes inmediatas, pulverizarlo con cuidado, y separar por lavacion las particulas del carbon quedando en el fondo el metal en forma pulverulenta ó de pequeños granos.

Conviene en ciertos casos, como por ejemplo cuando se trata de reducir el óxido estánico, añadir á la sosa un poco de borax para dar á la masa mayor fusibilidad. La sosa tiene tambien algunos inconvenientes. Para saber si un cuerpo es ó no soluble en ella se hace con la sustancia que se ha de ensayar y un poco de sosa una pasta amasada con agua, se coloca en un anillo hecho á la estremidad de un alambre de platino y se espone á la accion del soplete. Para con las bases solubles en la sosa humedecida, que no retienen disuelva muy fácilmente los óxidos. El ácido silícico se distingue de las demas en que el silicato que forma con la sosa permanece trasparente despues de frio, cuando sus partes constituyentes se han empleado en cantidad conveniente. También sirve la sosa como medio de descomposicion y desagregacion especialmente respecto de los sulfatos insolubles, de cuyo ácido se apodera. El sulfato sódico formado de esta manera se transforma rapidamente en sulfuro; es igualmente muy útil para descomponer el sulfido arsenioso que fundido con ella se transforma en sulfo-arsenito sódico y en arsenito ó arseniato de la misma base, bajo cuya forma el arsénico se hace reducible por el hidrógeno. Por último la sosa es el reactivo mas sensible que tenemos por la via seca para el manganeso, fundida con el cual ó con una sustancia manganífera próduce á la llama esterior una perla verde y opaca de manganato sódico.

§ 81. Cianuro potásico. KCy.

Preparacion. V. § 42.

Usos. El cianuro potásico es uno el cuerpo reductor mas poderoso de que podemos disponer por la via seca. No solamente sirve las reducciones oxidadas sino aun algunos súlfuros, pasando él mismo en el primer caso á estado de cianato y en el segundo al de sulfo-cianuro.

Por medio de este reactivo podemos con frecuencia aislar en un simple crisol de porcelana á la lámpara de alcool los metales y separarlos perfectamente puros de muchas de sus combinaciones, como el antimonio del ácido antimonioso y del sulfido antimonioso, el hierro de sus óxidos etc. La gran fusibilidad del cianuro potásico facilita en gran manera esta accion. En análisis nos sirve muy particularmente para estraer el arsénico de los arseniitos, de los arseniatos y sobre todo de los súlfidos de arsénico. (V. § 95, *d*, 10).

El cianuro potásico es tambien un reactivo muy precioso para el soplete, en el que reduce con la mayor facilidad ciertas sustancias que como el óxido y el sulfuro estáñico no se reducen con la sosa sino bajo la influencia de una temperatura demasiado alta. Para los ensayos al soplete usamos siempre de la mezcla del cianuro potásico y carbonato sódico, porque es menos fusible que el primero solo. Esta mezcla, que obra con mucha mas energía que la sosa, tiene tambien la ventaja de absorverse facilmente por los poros del carbon, dejando por este medio los glóbulos metálicos perfectamente puros.

§ 82. Bi-borato sódico (borax). $NaO, 2BO_3$

Exámen. La solucion de borax del comercio no debe enturbiarse por el carbonato potásico. Acidulada con el ácido nítrico no debe precipitar las soluciones de barita ni las de plata. Cuando ensayada con todos estos reactivos no presente alteracion alguna es señal que el borax es puro, en caso contrario se debe disolver y cristalizar. Se calientan suavemente los cristales de borax en un crisol de platino hasta que dejen de entumecerse, entonces se trituran y se guardan para el uso

Uso. El ácido bórico fundido tiene una gran tendencia á unirse con los óxidos metálicos por cuya razon 1.° se une directamente á los óxidos. 2.° desaloja de sus combinaciones los ácidos menos fuertes que él. 3.° favorece la oxidacion á la llama esterior del soplete de las combinaciones de los metales con el azufre y los cuerpo alógenos. Aunque los boratos que se forman entonces sean de suyo fusibles lo son aun mucho mas en presencia del borax, bien sea que este obre como simple fundente ó formando sales dobles. El bi-borato sódico que contenga ácido bórico libre y rato sódico presenta reunidas las dos condiciones que dejamos dicho ser necesarias para operar la disolucion y fusion de los óxidos, metales, sulfuros etc. por lo que es uno de los reactivos mas útiles para el soplete. Se emplea generalmente como sustentáculo para hacer estos ensayos un alambre de platino cuyo anillo se enrojece y se mete en polvo de borax calentandole despues á la llama esterior en la que debe formar una hermosa perla incolora. Mientras está caliente ó despues de humedecerla con un poco de agua se coloca sobre ella la sustancia que se quiere ensayar que se calienta primero á la lámpara de alcool y luego al soplete. Deben observarse con cuidado los fenómenos que se presentan, á saber: 1.° si el cuerpo funde formando una perla limpia ó no, y en el primer caso si conserva ó no su trasparencia por el enfriamiento, 2.° La pieza de ensayo puede teñirse de un modo especial, lo cual conduce á una consecuencia tan segura como pronta, como sucede por ejemplo con el cobalto. 3.° Por último si las perlas presentan los mismos caracteres á la llama esterior que á la interior. Las reacciones comprendidas en esta tercer categoria pueden caracterizar con precision ciertos metales en razon de que no se manifiestan sino cuando un cuerpo pasa de un grado superior de oxidacion á otro inferior ó al estado metálico.

§ 81. **Fosfato sódico amónico, sal de fósforo. $PO_5NaO.NH_4O.HO$.**

Preparacion. Se disuelven 6 partes de fosfato sódico y una de cloruro amónico puro en dos partes de agua caliente y se deja enfriar. Se separan los cristales obtenidos, del cloruro sódico que les baña, volviéndolos á cristalizar, despues se secan, se pulverizan y se conservan para el uso.

Usos. Cuando se calienta el fosfato sódico amónico se desprende el amoniaco con agua resultando una combinacion cuya composicion (ácido libre y sal básica) es fácilmente fusible y se aproxima mucho á la del borax. De aquí depende la analogía sorprendente que existe entre la accion de la sal de fósforo y la de borax. Frecuentemente se le sustituye á este último porque las perlas que produce tienen generalmente mucho mas brillo que las del borax. Es un buen fundente y disolvente. Con esta sal se usa tambien el hilo de platino como sustentáculo teniendo cuidado de que el ácido no sea demasiado grande á fin de que no se salgan las perlas. Por lo demas se procede como con el borax.

§ 84. **Nitrato cobaltoso. CoO,NO_5**

Preparacion. Se mezclan exactamente dos partes de mina de cobalto finamente pulverizada, cuatro de salitre, una de sosa eflorecida y una de carbonato potásico desecado y se va echando la mezcla en porciones en un crisol enrojecido, manteniéndole en seguida por algun tiempo á una temperatura tan fuerte como sea posible hasta que la mezcla esté en plena fusion ó cuando menos fuertemente conglutinada. Luego que se ha enfriado la masa se pulveriza, se hierve con agua y se lava perfectamente el óxido cobaltoso impuro que resulta, poniendole en seguida en digestion con clórido-hídrico hasta que se disuelva completamente. Esta solucion es comunmente de color verde oscuro y un poco gelatinosa por razon de algo de silice que se separa de ella. Se evapora hasta sequedad, se humedece el residuo de la evaporacion con clórido-hídrico y se calienta: se añade agua, se hierve por un instante, se filtra y al líquido filtrado se le añade estando en ebulicion carbonato amónico hasta que no esté ácido. El óxido se precipita por el carbonato potásico, se lava, se disuelve en ácido nítrico, se evapora hasta sequedad á un calor suave y para usarle se disuelve una parte del residuo en diez de agua. La solucion cobáltica preparada de este modo contiene níquel cuando la mina de cobalto lo tiene, como suele suceder casi siempre; pero esta impuridad no influye gran cosa en los resultados que nos proponemos obtener con la solucion de cobalto.

Usos. Cuando se pone á enrojecer el óxido cobaltoso con ciertos cuerpos infusibles forma con ellos combinaciones de color que sirven para darles á conocer. Para esta clase de ensayos se enrojece la materia que se ha de ensayar sobre carbon despues de pulverizarla, se pone sobre ella una gotita tan pequeña como sea posible de la solucion de cobalto, despues se calienta hasta el rojo por segunda vez. El óxido de cinc toma entonces un hermoso color verde, la alúmina azul y la magnesia color de rosa muy claro; el color que toma esta última es tan poco intenso que un principiante podria equivocarse con facilidad. Cuando se humedece el ácido silícico con una solucion de cobalto y se pone á enrojecer toma color azul, lo cual se debe tener muy presente especialmente cuando se trata de descubrir la alúmina. La combinacion azul de esta última es sin embargo mas pronta y de un color mucho mas vivo que la del ácido silícico.

CAPITULO TERCERO.

Accion de diferentes cuerpos sobre los reactivos.

§ 85.

Ya hemos dicho que el objeto de la análisis cualitativa es, generalmente hablando, hacer tomar á las partes constituyentes desconocidas de un cuerpo cualquiera diversas formas, cuyas propiedades nos sean conocidas y que nos permitan fallar acerca de la naturaleza de sus partes integrantes. Es claro que pudiendosenos presentar todos los cuerpos conocidos, á todos deben comprender estas investigaciones. Y serán tanto mas perfectos los procedimientos empleados cuanto nos conduzcan con mas seguridad á resultados positivos ó negativos. Pero asi como es inutil preguntar cuando no alcanzamos á comprender la respuesta dada á nuestra pregunta, del mismo modo nos es completamente inutil entregarnos á esperiencias químicas sino sabemos esplicar las reacciones que nos presentan y sacar de ellas las consecuencias convenientes. Recordando que los reactivos pueden obrar sobre los diversos cuerpos ó bien no ejercer accion sobre ellos, facil es conocer que las deducciones que sacaremos seran positivas en el primer caso y negativas en el segundo.

Antes, pues, que empecemos á hacer análisis nos es absolutamente preciso conocer las diferentes formas que afectan los cuerpos conocidos, y las principales combinaciones que pueden formar. Para llegar á adquirir este conocimiento es necesario conocer y comprender las condiciones necesarias para la produccion de las nuevas combinaciones y principalmente la manera de originarlas. Por consiguiente este capítulo no solo debe estudiarse bien á fondo, sino que se deben repetir todas las reacciones que aqui se indican.

Para estudiar el modo de obrar los cuerpos sobre los reactivos, generalmente se toman uno en pos de otro, sin pasar al siguiente hasta haber conocido todas las reacciones mas características del anterior. Será mas util al principiante estudiarlas en el orden que vamos á indicar porque hallando reunidos en los mismos grupos todos los cuerpos que tienen entre si mayor analogía comprenderá mas facilmente todas sus semejanzas y diferencias.

A. Accion de los óxidos metálicos.

§ 86.

primer grupo.

Potasa, sosa, amoniaco.

Propiedades de este grupo. Los álcalis puros (cáusticos) sulfurados ó carbonatados son muy solubles en agua, por consiguiente no se precipitan el uno al otro, bien esten libres ó carbonatados, ni tampoco se precipitan nunca por el sulfido hídrico. Los álcalis puros carbonatados y sulfurados estando disueltos restituyen el color azul al papel rojo de tornasol y pardean fuertemente el papel de cúrcuma.

reaciones particulares.

a. Potasa, KO.

1.° La potasa, su hidrato y sus sales, no son volátiles al calor de nuestras lám-

paras de alcool. La potasa y su hidrato son deliquescentes, el dato cloro que forman antiguos no se enturbia absorviendo el ácido carbónico del aire.

2.° Casi todas las sales potásicas son muy solubles en agua: son incoloras cuando su ácido lo es tambien. Las sales potásicas neutras de los ácidos fuertes no alteran los colores vegetales. El carbonato potásico cristaliza con dificultad y se deliquescente expuesto al aire; el sulfato potásico no contiene agua y no se altera al aire.

3.° *El cloruro platínico* produce en las soluciones neutras y ácidas de las sales potásicas un precipitado cristalino, pesado, amarillo, de cloro-platinato potásico ($KCl + PtCl_2$) que se forma inmediatamente en las soluciones concentradas, y con una lentitud y algunas veces despues de pasar muchas horas en las diluidas. El cloruro platínico libre cristaliza en hexaedros. Es poco soluble en agua é insoluble en alcool. Por consiguiente el cloruro platínico descubre hasta el menor vestigio de las sales potásicas cuando estas disuelven en alcool. Para que esta reaccion sea todo lo sensible que puede ser, se debe evaporar casi hasta sequedad en baño de maría la solucion acuosa de la sal potásica y del cloruro platínico, despues se echa alcool sobre el residuo, el cual como no atacará al cloro-platinato potásico le deja sin disolver. Debe tenerse mucho cuidado de no confundir el cloro-platinato potásico con el amónico, § 86, c.

4.° *El ácido tártrico* produce en las soluciones neutras ó alcalinas de las sales potásicas (no si segundo caso hay necesidad de añadir el ácido en suficiente cantidad para que el líquido sea francamente ácido) un precipitado blanco granujiento, cristalino, de bitartrato potásico que se forma con gran facilidad en las soluciones concentradas, y al cabo de cierto tiempo en las diluidas; agitando fuertemente el líquido se facilita su formacion. Este precipitado, que es poco soluble en agua fria, se disuelve en bastante cantidad en la caliente, y enteramente en los álcalis y en los ácidos libres. Cuando por una de del ácido tártrico se quiere descubrir la presencia de la potasa en un líquido ácido, se debe saturar primero el ácido libre neutralizándole con la sosa pura ó carbonatada.

5.° Cuando se calientan las sales potásicas sobre un hilo de platino á la extremidad de la llama interior del soplete la llama se tiñe de color violado á consecuencia de la reduccion y reoxidacion sucesiva del potasio. Esta reaccion es casi imperceptible en el bisulfato y boratos potásicos. La presencia de la sosa la impide completamente.

6.° Cuando se disuelve una sal potásica en la menor cantidad de agua posible, si se añade á la mezcla alcool y se enciende, la llama se tiñe de color violado. Tambien la presencia de la sosa impide esta coloracion.

b. Sosa NaO.

1.° La sosa, su hidrato y sus sales presentan en general los mismos caracteres que las de potasa. El líquido que produce la sosa por su deliquescencia, cuando está expuesto al aire, se solidifica pronto absorviendo el ácido carbónico atmosférico. El carbonato sódico cristaliza con facilidad; y se eflorece rápidamente al aire, lo mismo que el sulfato sódico.

2.° El *antimoniato potásico* produce en las soluciones sódicas neutras ó alcalinas un precipitado blanco, cristalino, de antimoniato sódico (NaO, SbO_5). Cuando estas soluciones estan concentradas el precipitado se forma inmediatamente; pero

cuando estan diluidas solo se forma pasado algun tiempo, y algunas veces tarda mucho en formarse. Agitando con fuerza el líquido se acelera su formacion. Cuando despues de añadir el reactivo, se menea la mezcla con una varilla de vidrio tropezando en las paredes de la vasija, no tardan en marcarse visiblemente todos los puntos donde ha frotado la varilla, aunque la mezcla esté bien diluida, porque el precipitado se deposita primero sobre dichos puntos. La presencia de las sales neutras de potasa no es un obstáculo para la formacion del precipitado. Sin embargo el carbonato potásico la impide total ó parcialmente, segun que su cantidad es mas ó menos considerable. Por consiguiente cuando se trate de buscar la sosa en una solucion que contenga carbonato potásico se debe añadir primero ácido acético ó clórido hídrico hasta que solo aparezca ligeramente alcalino. Las soluciones ácidas deben neutralizarse primero por la potasa, sin cuya circunstancia descompondrian el reactivo y se formaria un precipitado de hidrato antimónico ó de antimoniato potásico ácido.

3.° Las sales sódicas calentadas sobre un hilo de platino á la llama interior del soplete la tiñen de color *amarillo vivo* por efecto de la reduccion y reoxidacion sucesiva del sodio. Esta reaccion es tambien perceptible aunque la sosa esté mezclada con una gran cantidad de potasa.

4.° Cuando se tratan las sales de sosa del modo que hemos indicado respecto de las de potasa (6), la llama de alcool se tiñe fuertemente de *amarillo*. La presencia de la potasa no impide absolutamente esta reaccion.

5.° El *clórido platínico* no precipita las sales sódicas: el *ácido tártrico* solo las precipita cuando estan *muy concentradas*. El bitartrato sódico que se forma en este último caso, al cabo de algun tiempo, se presenta en agujitas ó columnitas imposibles de confundir con el precipitado granuloso y cristalino del bitartrato potásico.

c. Amoniaco. NH_3

1.° El amoniaco, que es gaseoso á la temperatura ordinaria, se nos presenta lo mas comunmente en disolucion en agua manifestandose por su olor escesivamente penetrante: basta calentar esta disolucion para que todo el amoniaco se volatilice.

2.° Todas las sales amónicas se volatilizan cuando se calientan, unas sin descomponerse, y otras descomponiendose. La mayor parte de ellas son solubles en agua, y producen soluciones incoloras. Las sales neutras amoniacales de ácido fuerte no alteran el color del tornasol.

3.° Cuando se trituran las sales amoniacales con el *hidrato cálcico* y algunas gotas de agua, ó se disuelven en legia cáustica de potasa y se calientan, se produce un desprendimiento de amoniaco gaseoso que se reconoce por *su olor* tan picante, por *su accion* sobre los papeles reactivos húmedos, y por último por la formacion de una *nube blanca* cuando se pone en contacto con el clórido hídrico ó los ácidos nítrico ó acético, lo cual se ejecuta aproximandole una varilla de vidrio mojada en uno de estos ácidos. La nube blanca que se forma entonces es debida á la produccion de una sal amoniacal sólida. Esta reaccion es mas sensible con el clórido hídrico; pero es mejor el ácido acético porque no es tan espuesto á error.

4.° El *clórido platínico* tiene sobre las sales amoniacales la misma accion que sobre las de potasa: el cloro-platinato amónico que se forma es de color mas claro que el de potasa: su fórmula es, $NH_4Cl + PtCl_2$

5.° El *ácido tártrico* ocasiona en las sales amoniacales un precipitado de bitar-

trato amónico $\dot{2}\dot{T}$, (NH_4^{O}, HO), que se forma en las mismas circunstancias que el de potasa; es algo ménos insoluble que este último.

Deducciones y observaciones.—Las sales potásicas y sódicas no se volatilizan al calor rojo ordinario, mientras que las de amoniaco desaparecen totalmente. Por consiguiente es fácil separar las dos primeras de la tercera empleando la mezcla. El medio mas seguro de cerciorarnos de la presencia del amoniaco consiste en descomponerle por la potasa ó por la cal. Es claro que no se pueden reconocer las sales potásicas hasta despues de separarlas de las de amoniaco, puesto que unas y otras se combinan casi idénticamente en presencia del cloruro platínico y del ácido tartárico. Una vez separadas las sales amoniacales, es fácil descubrir la presencia de la potasa por medio de los dos reactivos de que acabamos de hablar.

El modo por lo general mas fácil de reconocer la potasa es por dos sales poco solubles que hemos enseñado á conocer, el cloro-platinato y el bitartrato potásicos, consiste en destruirlas sucesivamente al fuego: la primera produce cabezas de cloruro, y la segunda carbonato potásico.

En cuanto á la sosa hemos agregado el antimoniato potásico á los caracteres que la dan á reconocer, y que hasta ahora no eran esencialmente mas que la forma cristalina, las propiedades de algunas de sus sales y el color amarillo que comunican á la llama del soplete y á la del espíritu de vino. El antimoniato potásico no llena con precision el vacío que existia en los caracteres de la sosa, sino cuando se emplea teniendo en cuenta con el mayor cuidado las circunstancias que dan reflejos. Además de las condiciones que hay que observar en este caso y que hemos indicado arriba, no debemos perder de vista que la solucion que ha de emplearse no ha de contener mas bases que sosa y potasa, porque las sales de las metales pesados, las de las tierras propiamente dichas, las de las tierras alcalinas, y por último las de amoniaco, se precipitan tambien por el antimoniato potásico.

§ 87.

SEGUNDO GRUPO.

Barita, estroncíana, cal y magnesia.

Propiedades del grupo. Las tierras alcalinas, cáusticas ó sulfuradas, son solubles en agua: la magnesia lo es muy poco. Estas soluciones son alcalinas. La reaccion alcalina de la magnesia no es bien clara, sino cuando el papel reactivo se humedece previamente. Los carbonatos y fosfatos neutros de las tierras alcalinas son insolubles en agua. Las sales de las tierras alcalinas en ningun caso se precipitan por el ácido hídrico, pero sí por los carbonatos y fosfatos alcalinos. Esta reaccion separa con toda claridad los óxidos del segundo grupo de los del primero. Las tierras alcalinas y sus sales son fijas é incolóricas.

REACCIONES PARTICULARES.

a. Barita. BaO.

1.° La barita cáustica se disuelve con bastante facilidad en el agua hirviendo y en pequeña cantidad en la fria: se disuelve fácilmente en los ácidos nítrico y clorhídrico diluídos. El hidrato baritico no pierde su agua al calor rojo.

2.° La mayor parte de las sales baríticas son insolubles en agua. Las solubles no tienen accion sobre los colores vegetales, la generalidad de ellas se descomponen al calor rojo. Todas las sales baríticas insolubles, esceptuando el sulfato, se disuelven en el clórido hídrico. El nitrato y el cloruro barítico son insolubles en alcool y no son delicuescentes en contacto del aire.

3.° *El amoniaco* no precipita las soluciones de las sales baríticas. La *potasa* cuando no contiene carbonato no las precipita sino estan muy concentradas. El agua redisuelve el voluminoso precipitado de hidrato barítico ($BaO, HO + 9aq$) que se forma entonces.

4.° *Los carbonatos alcalinos* ocasionan en ellas un precipitado blanco de carbonato barítico (BaO, CO_2). Pero el carbonato amónico no verifica la precipitacion total sino mediante la ebulicion, ó cuando el líquido esta ácido. La presencia de las sales amoniacales no es un obstáculo para que se efectúe la precipitacion.

5.° *El ácido sulfúrico*, como tambien todos los sulfatos solubles, produce instantaneamente en las soluciones baríticas, por diluidas que esten, un precipitado blanco en polvo fino de sulfato barítico (BaO, SO_3) insoluble en los ácidos y en os álcalis.

6.° *El fluoridrato silícico* forma en las sales baríticas un precipitado de fluosilicato barítico ($3Ba,Fl + Si\,Fl_3$) incoloro y cristalino que se sedimenta con gran facilidad, especialmente si se añade un poco de alcool á la solucion. En las soluciones diluidas solo se forma al cabo de algun tiempo: es un poco soluble en el ácido nítrico y en el clórido hídrico.

7.° *El fosfato sódico* da con las soluciones neutras ó alcalinas de barita un precipitado blanco, soluble en los ácidos, de fosfato barítico ($PO_5, 2BaO, HO$); y aunque se añada amoniaco no aumenta la masa del precipitado ni facilita su formacion.

8.° *El ácido oxálico* solo forma en las soluciones concentradas de barita un precipitado de oxalato barítico ($BaO, \hat{O}$) blanco y soluble en los ácidos. Esta reaccion es mas sensible añadiendo amoniaco: dejando de manifestarse unicamente en las soluciones muy diluidas.

9.° Las sales baríticas calentadas *con alcool* tiñen la llama de un color *amarillento* poco característico.

b. Estronciana. SrO.

1.° La estronciana, su hidrato y sus sales tienen propiedades por lo general perfectamente análogas á las de las combinaciones baríticas correspondientes. El hidrato estróncico es menos soluble en agua que el barítico. El cloruro es soluble en el alcool anhidro, y el nitrato en el alcool hidratado: espuestos al aire no son delicuescentes uno ni otro.

2.° El *amoniaco*, la *potasa*, los *alcalis carbonatados* y el *fosfato sódico* ejercen sobre las sales estróncicas la misma accion absolutamente que sobre las baríticas.

3.° El ácido sulfúrico y los sulfatos precipitan de las soluciones de estronciana sulfato estróncico (SrO, SO_3) en forma de polvo blanco insoluble en los ácidos y en los álcalis. Siendo mucho menos insoluble en agua el sulfato de estronciana que el de barita no se precipita de las disoluciones diluidas sino al cabo de cierto tiem-

ga, y jamas se forma sino despues de algunos instantes aun en las soluciones concentradas cuando para producirle se emplea la solucion de yeso.

4.° El *fluorhidrato silícico* no precipita las soluciones estróncicas por concentradas que estén.

5.° El *ácido oxálico* forma al cabo de cierto tiempo, aun en las soluciones muy diluidas un precipitado de oxalato estróncico (SrO, C_2O_3) en forma de polvo fino y blanco. Añadiendo amoniaco se facilita la formacion del precipitado y aumenta su masa.

6.° Calentando las sales estróncicas solubles en agua ó alcool con *espíritu de vino* acético y encendiendolas dan á la llama cuando se revuelve la mezcla un hermoso y vivo *color de carmin*. No se debe confundir este color con el que producen las sales cálcicas.

c. Cal. CaO.

1.° Las propiedades generales de la cal, de su hidrato y de sus sales tienen la mayor analogía con las de las combinaciones baríticas y estróncicas correspondientes. El hidrato cálcico es mucho menos soluble en el agua que los de barita y estroncita: lo es tambien menos en el agua hirviendo que en la fria; supuesto el calor rojo pierde su agua. El cloruro y el nitrato cálcicos son mucho mas solubles en alcool absoluto y *deliquescentes* al aire.

2. *El amoniaco, la potasa, los carbonatos alcalinos* y el *fosfato sódico* obran sobre las sales cálcicas lo mismo absolutamente que sobre las de barita.

3. *El ácido sulfúrico y el sulfato sódico* ocasionan inmediatamente en las soluciones muy concentradas de cal un precipitado de sulfato (CaO, SO_3) soluble en gran cantidad de agua y mucho mas aun en los ácidos. Las soluciones no tan concentradas no precipitan sino pasado cierto tiempo, y las diluidas no precipitan absolutamente. La solucion de yeso no las precipita naturalmente, y una solucion de sulfato potásico saturada en frio y mezclada despues con su volumen de agua tampoco las precipita ó por lo menos no lo verifica inmediatamente. Cuando las soluciones de cal estan demasiado diluidas para que el ácido sulfúrico pueda precipitarlas, añadiendo alcool se precipita totalmente precipitado.

4. *El fluorhidrato silícico* no precipita las soluciones cálcicas.

5. *El ácido oxálico* produce en las soluciones neutras de cal, por diluidas que estén, un precipitado blanco de oxalato cálcico (CaO, C_2O_3). Añadiendo amoniaco se facilita la formacion del precipitado aumentando su masa. El oxalato cálcico se disuelve con facilidad en el ácido nítrico y en el clórido-hídrico, pero no se disuelve en los ácidos acético y oxálico.

6. Las sales solubles de cal calentadas con alcool arrojan la llama de color *amarillo rojizo* que no se debe confundir con el color que da la estroncina.

d. Magnesia. MgO.

1. La magnesia y su hidrato estan constituidas por un polvo blanco mucho mas voluminoso que las combinaciones correspondientes de las otras tierras alcalinas. Los dos son poco solubles en agua fria y menos aun en la caliente. Al calor rojo el hidrato magnésico pierde su agua.

2. Entre las sales magnésicas unas son solubles y otras insolubles en agua. Las

solubles le comunican un amargo desagradable. Cuando estan néutras no alteran los colores vegetales Todas las sales magnésicas, esceptuando el sulfato, se descomponen al calor rojo, y algunas aun por la simple evaporacion de su solucion. Todas las sales magnésicas insolubles se disuelven facilmente en el clórido-hídrico.

3. El *amoniaco* precipita de las solucines de las sales néutras de magnesia parte de esta tierra en forma de una masa blanca, voluminosa, de *hidrato magnésico* (MgO, HO) La otra parte de la magnesia uniendose con la sal amónica que se produce en esta descomposicion pasa al estado de sal doble soluble en el agua é indescomponible por el amoniaco. Esta tendencia que tienen las sales de magnesia á formar sales dobles con las de amoniaco es causa de que este no pueda precipitar las sales magnésicas de las soluciones en que se hallan en presencia de las sales amoniacales; ó lo que es lo mismo el amoniaco no puede precipitar la magnesia de una solucion ácida. Y por esta misma razon el precipitado que forma el amoniaco en las sales magnésicas néutras desaparece por la adicion de una sal amoniacal.

4. La *potasa y la barita cáustica* precipitan hidrato magnésico en las sales magnésicas: descomposicion que se favorece singularmente mediante la ebulicion. Las sales amoniacales redisuelven tambien este precipitado y por esta razon se puede impedir que se formen añadiendolas á la solucion en cantidad suficiente antes de echar el cuerpo precipitante. Si entonces se hace hervir el líquido con un esceso de potasa es claro que se volverá á formar el precipitado porque habrá desaparecido la causa que mantenia la magnesia en disolucion, es decir la sal amoniacal.

5. El *carbonato potásico* forma en las soluciones néutras de la magnesia un precipitado blanco de carbonato magnésico básico (3 (MgO, CO_2 + aq) + MgO, HO). La cuarta parte del ácido carbónico del carbonato potásico descompuesto se dirige sobre parte del carbonato ya formado y le mantiene en disolucion en estado de bicarbonato. Como mediante la ebulicion este último pierde su esceso de ácido carbónico, es claro que hirviendo el líquido no solo se acelera la formacion del precipitado sino que aumenta considerablemente su masa. Las sales amoniacales impiden tambien esta precipitacion y una vez formado el precipitado le redisuelven.

6. El *carbonato amónico* no precipita en frio las soluciones de magnesia, ó por lo menos no lo verifica al momento, y en caliente las precipita incompletamente. Las sales amoniacales impiden del todo la formacion de este precipitado.

7. El *fosfato sódico* precipita de las soluciones de magnesia cuando no están muy diluidas fosfato magnésico (PO_5, 2MgO, HO) en forma de polvo blanco: hirviendo el líquido se favorece sobremanera su formacion. Si antes de añadir el fosfato sódico se hecha en el líquido cloruro amónico y amoniaco, se forma aun en las soluciones muy diluidas un precipitado blanco y cristalino de *fosfato básico amónico-magnésico* (PO_5, 2MgO, NH_4 O). En las soluciones muy diluidas se acelera su formacion revolviendolas fuertemente con una varilla de vidrio. Cuando el líquido está diluido hasta tal punto que no se forma precipitado, al cabo de cierto tiempo se observa que todos los puntos de la vasija donde ha tocado la varilla de vidrio toman color blanco. El agua, igualmente que la solucion de las sales amoniacales en general no disuelven sensiblemente el fosfato básico amónico-magnésico, que es casi absolutamente insoluble en el agua cargada de amoniaco: si bien en cambio es muy soluble en los ácidos, aun en el acético.

8.° *El oxalato amónico*, y no el ácido oxálico libre, ocasiona un precipitado blanco de oxalato magnésico ($MgO, \dot{C}O$), cuya formacion impiden las sales amoniacales.

9.° Los ácidos sulfúrico y fluorhídrico-silícico no precipitan las sales de magnesia.

10. Cuando se humedece la magnesia ó una de sus sales con una solucion de cobalto, y se calienta fuertemente y por mucho tiempo la mezcla sobre un carbon al soplete, toma *color de rosa lido* que principalmente se deja percibir despues que se enfria, pero que jamás es muy intenso.

Conclusiones y observaciones. La escasa solubilidad del hidrato magnésico, la gran solubilidad de su sulfato y la tendencia de las sales magnésicas á formar sales dobles con el amoniaco, son los puntos principales que distinguen con toda claridad la magnesia de las demas tierras alcalinas. Para descubrir la magnesia en una solucion se necesita primero separar la barita, la estrontiana y la cal, si las hubiese. Para conseguirlo se hierve el líquido con cantidad suficiente de cloruro amónico, y con sulfato potásico y oxalato amónico, sin olvidarse de añadir tambien la sal amoniaco. Para indicar la presencia de la magnesia, se echa mano despues de la reaccion que produce el empleo simultáneo del fosfato sódico y del amoniaco.

La barita se puede descubrir siempre con facilidad por los precipitados que determina inmediatamente en sus sales la solucion de yeso y de fluorhidrato silícico.

La estrontiana no es facil de reconocer con la solucion de yeso, sino cuando no está mezclada con la barita. Siempre que estas dos tierras se hallen juntas en una misma solucion es indispensable separar primero la barita, para lo cual se transforman las dos tierras en cloruros, que se disuelven y se tratan por alcool absoluto, el cual disuelve el cloruro estrónticos y solamente algunos ligeros vestigios del bárico. La separacion se verifica por completo, si despues de añadir á la mezcla de las dos bases un poco de alcool, se trata por el fluorhidrato silícico, el cual precipita toda la barita. Cuando se quiere descubrir las sales de estrontiana por la llama de alcool se debe poner el mayor cuidado en no confundir el color que les es peculiar con el que producen las sales de cal.

Para patentizar la presencia de las sales de cal siempre echamos mano del ácido oxálico, sales de cuyo se deben separar primero la barita y la estrontiana por medio del sulfato potásico; porque estas dos bases se precipitan por el ácido oxálico como la cal, aunque no tan completamente como ella. Al precipitar la barita y la estrontiana por el sulfato potásico, frecuentemente se precipita con ellas algo de cal, lo cual no es un inconveniente pues que siempre queda en disolucion bastante cantidad de esta base para poder reconocer su presencia con seguridad por el ácido oxálico. El mejor medio de descubrir las tierras alcalinas en sus oxalatos consiste en descomponer estas sales por el cloruro férrico mediante la adicion de un poco de acetato potásico. (V. § 99, *a*, 8). Estas bases se reconocen en sus oxalatos, convirtiéndolos para transformarlos en carbonatos. Para manifestar la presencia de la barita y de la estrontiana en los sulfatos de estas bases, es necesario descomponerlos por medio de los carbonatos alcalinos, como dirémos en el § 98, 4.

§ 88.

TERCER GRUPO.

Óxidos alumínico y crómico.

Propiedades del grupo. La alúmina y el óxido crómico puros ó hidratados son insolubles en agua; no constituyen sales neutras con el ácido carbónico; sus súlfuros no se forman por la via húmeda, por lo que el sulfido-hídrico no los precipita de sus soluciones, de las que los separa el sulfidrato amónico en estado de óxidos hidratados. Esta accion del sulfidrato amónico basta para distinguir los óxidos del tercer grupo de los anteriores.

REACCIONES PARTICULARES.

a. Alúmina. $Al_2 O_3$.

1. La alúmina y su hidrato son incoloros y fijos. La alúmina enrojecida, ó cristalizada, se disuelve con lentitud y muy difícilmente en los ácidos, al paso que su hidrato amorfo se disuelve bien en ellos. Despues de enrojecida en union de un álcali se disuelve facilmente en los ácidos.

2. Las sales alumínicas son incoloras: la mayor parte de ellas no son volátiles: unas son solubles, otras insolubles; las solubles tienen sabor dulzaino y astringente, enrojecen el tornasol y pierden su ácido al calor rojo. Las insolubles, á escepcion de algunas que se hallan en la naturaleza, se disuelven en el clórido hídrico; las que de estas son insolubles en él, se hacen solubles despues de enrojecerlas en union del carbonato sódico ó del bisulfato potásico.

3. La *potasa* forma en las soluciones de alúmina un voluminoso precipitado de hidrato alumínico ($Al_2 O_3$, 3HO) que retiene algo de potasa y con frecuencia tambien una sal básica: este precipitado se redisuelve totalmente y con facilidad en un esceso del precipitante, del cual se le separa en frio, pero mas completamente en caliente añadiendo cloruro amónico (comparese § 23) en caso de que el líquido no contenga sustancias orgánicas, que es lo que sucede casi siempre cuando se ha filtrado por papel. Para precipitar todo el óxido alumínico de esta solucion hay que acidificarla con el clórido hídrico, calentarla y añadir un poco de clorato potásico que destruye toda la materia orgánica. Despues se precipita el óxido alumínico por el amoniaco. La presencia de las sales amoniacales no es un obstáculo para la precipitacion de la alúmina por la potasa.

4. El *amoniaco* produce tambien un precipitado de hidrato alumínico que retiene amoniaco y una sal básica y que puede igualmente redisolverse por un grande esceso del precipitante, cuando la solucion no contiene sales amónicas; pero esta solucion, que jamas se verifica facilmente, es tanto mas difícil cuantas mas sales amoniacales contenga el líquido. Este modo de obrar esplica el porque el hidrato alumínico se precipita totalmente de su solucion en la potasa por un esceso de cloruro amónico.

5. Cuando se enrojece el sulfato la alúmina ó una de sus combinaciones, si se echa sobre ella un poco de una solucion de *nitrato cobaltoso* y se vuelve á enrojecer, se obtiene una mezcla infusible de estos dos óxidos teñida de un her-

mos *color azul celeste intenso*, cuyo color no es perfectamente sensible hasta despues de enfriarse, y á la llama de una bugia parece *violado*.

b. Oxido crómico. $Cr_2 O_3$.

1. El óxido crómico se nos presenta en forma de un polvo verde y su hidrato bajo la de un polvo gris verdoso que tira mas al azul. Hay dos modificaciones del óxido crómico, una de las cuales se disuelve aunque lentamente en los ácidos diluidos y la otra es completamente insoluble en ellos. Sin embargo esta última se disuelve aunque tambien con lentitud en el ácido sulfúrico concentrado á hirviendo. Cuando se calienta bastantemente la variedad soluble hasta que adquiera una viva incandescencia, pasa al estado de modificacion insoluble. El hidrato crómico se disuelve facilmente en los ácidos.

2. En las sales se encuentran estas dos modificaciones del óxido; las que corresponden á la modificacion insoluble son de *color violado claro* y en general insolubles en el agua y en los ácidos. Las que pertenecen á la modificacion soluble son verdes; unas de ellas son solubles y otras insolubles en agua, y todas ellas se disuelven en el *ácido bórico*. Muchas de las sales verdes cuando se calientan pasan á la modificacion insoluble adquiriendo color violado, pero disolviéndolas con sosa vuelven á pasar á la modificacion soluble. Las soluciones de las sales crómicas tienen aun cuando estén muy diluidas un color característico verde de esmeralda, y rojo visto por trasmision. Las soluciones de algunas sales dobles, tales como el *alumbre de cromo*, son de color violado *sangre*. Las sales crómicas solubles enrojecen el tornasol, las que tienen el ácido volátil se descomponen al *calor rojo*.

3. La *potasa* produce en las soluciones de estas sales un precipitado verde azulado de hidrato crómico ($Cr_2 O_3 + 3HO$) que se disuelve enteramente y con facilidad en un *exceso* del precipitante tiñendole de color verde esmeralda. Hervida por largo tiempo esta solucion abandona el óxido, que se vuelve á separar totalmente cuando el líquido se contiene bastantes materias orgánicas en disolucion. (V. § 88, *a*. 3.) y dejando enteramente incoloro el líquido. Echando cloruro amónico en esta solucion y calentándola se precipita tambien todo el óxido crómico.

4. El *amoníaco* produce el mismo precipitado de hidrato crómico, el cual siendo poco soluble en frio en un exceso del precipitante que tiñe de color de lila claro, se separa totalmente si se calienta en seguida la mezcla.

5. Fundiendo el óxido crómico ó alguna de sus combinaciones con *salitre* y un poco de carbonato sódico, resulta siempre un *cromato alcalino* procedente de la accion del oxígeno del nitrato descompuesto. El óxido crómico pasa por consiguiente al estado de ácido que se une, ya con la potasa del salitre descompuesto, ya con la sosa en cuya presencia se encuentra. (V. las reacciones del ácido crómico § 97, *b*.)

6. El *vidrio de fosfato* disuelve el óxido crómico y sus sales, con las que forma tanto á la llama de oxidacion como á la de reduccion, perlas de color verde esmeralda claro que por enfriamiento pasan al *verde esmeralda*. El *borax* ejerce una accion análoga.

Caracteres y observaciones. La solubilidad de los hidratos crómico y alumí-

nico en la potasa cáustica y su precipitacion de esta solucion por el cloruro amónico, son caracteres que los separan con toda claridad de los óxidos de los otros grupos, y que pueden servir para dar á reconocer la alúmina en todos los cuerpos que no contengan óxido crómico. Cuando existe este óxido, lo cual se indica con frecuencia por el color de la solucion, y siempre por la accion de la sal de fósforo, se debe eliminar antes de separar la alúmina, lo cual se consigue fundiendo la mezcla con salitre. La precipitacion del óxido crómico por la ebulicion de su solucion en la potasa, aunque bastante marcada cuando se prolonga la ebulicion por mucho tiempo, no deja de dar margen á frecuentes errores, porque la presencia de las sustancias orgánicas en la solucion impide que se efectue aquella. Por último no debemos omitir, por ser muy importante, que los álcalis no ocasionan precipitado en las soluciones de alúmina cuando contienen sustancias orgánicas fijas como son el azúcar, el ácido tártrico etc., cuya presencia no ejerce en este caso influencia sensible en la precipitacion del óxido crómico.

§ 89.

Grupo cuarto.

Oxidos cíncico, manganoso, niqueloso, cobaltoso, ferroso y férrico.

Propiedades del grupo. Los sulfuros correspondientes á los óxidos de que acabamos de hablar son mas ó menos solubles en los ácidos diluidos, pero insolubles en los álcalis y sulfuros alcalinos. Por consiguiente las soluciones de sales de estos óxidos no se precipitan por el súlfido hídrico cuando contienen un ácido libre; tampoco lo verifican ó solo lo hacen incompletamente si estan neutras; pero lo efectuan totalmente cuando estan alcalinas, ó cuando para la precipitacion nos valemos de un sulfuro alcalino en vez del súlfido hídrico.

Reacciones particulares.

a. Oxido cíncico. ZnO.

1.° El óxido cíncico y su hidrato se presentan en forma de un polvo blanco fácilmente soluble en los ácidos clorídrico, nítrico y sulfúrico. Cuando se calienta el óxido cíncico toma color amarillo de limon, y luego que se enfria vuelve á su color blanco.

2.° Las sales cíncicas son incoloras: las neutras solubles enrojecen el papel de tornasol y se descomponen facilmente cuando se calientan á escepcion del sulfato que puede sufrir un débil calor rojo.

3.° El *sulfido hídrico* precipita de las sales neutras parte del cinc en forma de sulfuro blanco (ZnS); no precipita las soluciones ácidas cuando el ácido libre es fuerte.

4.° El *sulfuro amonico* precipita de las soluciones neutras, lo mismo que el sulfido-hídrico de las alcalinas, todo el cinc en forma de sulfuro blanco: el cual no se disuelve en un esceso del precipitante, como ni tampoco en la potasa ó el amoniaco; pero el clórido-hídrico le disuelve con facilidad igualmente que el ácido nítrico y el sulfúrico diluido.

5.° La *potasa y el amoniaco* producen en las soluciones de cinc un precipitado de hidrato cíncico (ZnO, HO), en forma de una masa blanca y gelatinosa que se redisuelve fácil y completamente en un esceso del precipitante.

4.° El *carbonato potásico* produce un precipitado de carbonato básico de cinc $3(ZnO, HO) + (2ZnO, CO_2)$ insoluble en un exceso del precipitante. Las sales amoniacales impiden su formación, y una vez formado lo disuelven produciendo sales dobles de base de óxido cíncico y de amoniaco.

7.° *El carbonato amónico* produce el mismo efecto que el carbonato potásico, pero siendo este un cuerpo volátil, el precipitado que forma.

8.° El óxido cíncico, ó una de sus sales solubles con *carbonato sódico*, expuestos á *la llama de reducción* del soplete, cubren el carbón de un sublimado de óxido cíncico, amarillo mientras está caliente y blanco luego que se enfría, lo cual proviene de que volatilizándose el cinc en el momento que acaba de reducirse se reoxida al atravesar la llama esterior.

9.° Humedeciendo el óxido cíncico ó una de sus sales con la *solucion cobáltosa* y calentándolo al soplete, se obtiene una mezcla de óxido cíncico y cobáltico de *color verde*.

b. Oxido manganoso. MnO.

1. El óxido manganoso es gris verdoso, su hidrato es blanco. Ambos absorven el oxígeno del aire volviéndose pardos, porque el protóxido pasa al estado de óxido. Se disuelven fácilmente en los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico.

2. Las sales manganosas son incoloras, ó de color de rosa bajo; unas son solubles y otras no. A escepcion del sulfato todas las sales solubles se descomponen al calor rojo; sus soluciones no ejercen accion alguna sobre los colores vegetales.

3. El *sulfido hídrico* no precipita las soluciones ácidas de las sales manganosas, y muy incompletamente las soluciones neutras.

4.° El *sulfuro amónico* precipita el manganeso de todas sus soluciones neutras, así como el sulfido hídrico le precipita de sus soluciones básicas, en forma de sulfuro manganoso (MnS) de color de rosa claro, que pasa al pardo oscuro por su exposicion al aire, insoluble en el sulfuro amónico y en los ácidos y fácilmente soluble en los ácidos nítrico y clorhídrico.

5.° La *potasa* y el *amoniaco* producen precipitados blancos de hidrato manganoso (MnO, HO) que en contacto del aire pasa rapidamente al pardo y despues al pardo negro oscuro, porque absorviendo el oxígeno atmosférico el hidrato de protóxido pasa al estado de hidrato de óxido. El amoniaco igualmente que su carbonato no disuelven este precipitado, pero (y no) amoniaco impide totalmente la precipitacion por el amoniaco y parcialmente por la potasa. La sal amoniaco es reductiva este precipitado sino cuando el manganeso no ha pasado á un grado superior de oxidacion, lo cual depende de la tendencia que tienen las sales manganosas á formar sales dobles con las amoniacales. Las soluciones de estas sales dobles, incoloras al principio, pardean en contacto del aire y dejan sedimentar hidrato manganico de color pardo oscuro ($Mn_2\ O_3,\ HO$).

6. Cuando se mezcla una combinacion cualquiera de manganeso con la *sosa* y se funde sobre platino á la llama *exterior* del soplete, se forma manganato sódico (NaO, MnO_3) que es verde mientras la pieza de ensayo está caliente, pero que al enfriarse se oscurece y pasa á *azul verdoso*. Por medio de esta reaccion se pueden descubrir los indicios mas ligeros de manganeso y todavía se aumenta la sensibilidad añadiendo á la sosa un poco de salitre.

7. El *borax* y la *sal de fósforo* disuelven á la llama esterior las combinaciones del manganeso, con las que forman unas perlas trasparentes de color *violado rojo* que por el enfriamiento pasa al *rojo ametista*: á la llama interior del soplete pierden el color reduciendose y pasando el manganeso al estado de protóxido. Cuando el vidrio de bórax contiene mucho óxido de manganeso parece *negro*, mientras que el vidrio de fósforo jamás pierde su trasparencia y se decolora tambien mucho mas pronto que aquel á la llama interior del soplete.

c Oxido niqueloso NiO.

1. El óxido niqueloso se presenta en forma de polvo gris, y su hidrato en el de polvo verde, los dos son inalterables al aire y se disuelven con facilidad en los ácidos clorídrico, nítrico y sulfúrico.

2. La mayor parte de las sales niquelosas son amarillas en el estado anhidro, y verdes cuando están hidratadas; las sales néutras solubles enrojecen el papel de tornasol y se descomponen al calor rojo.

3. El *súlfido hídrico* no precipita las soluciones ácidas de níquel, ni tampoco ó solo muy incompletamente las néutras.

4. El súlfuro amónico ocasiona en las soluciones néutras, y el súlfido hídrico en las alcalinas, un precipitado negro de súlfuro niqueloso (NiS), que no siendo enteramente insoluble en el sulfuro amónico cuando contiene amoniaco libre ó un polisúlfuro, tiñe siempre de color pardo el líquido en que se forma. El clórido hídrico disuelve muy dificilmente el súlfuro niqueloso que solo es soluble con facilidad en el agua regia.

5. La *potasa* forma un precipitado verde claro, insoluble en ella é inalterable al aire, de hidrato niqueloso (NiO, HO) El carbonato amónico le disuelve produciendo una solucion de color azul verdoso, de la que la potasa le precipita siempre en forma de hidrato.

6. El *amoniaco* da igualmente precipitado de hidrato que se redisuelve fácilmente en un esceso del precipitante, con el que constituye un líquido azul debido á la formacion de una sal doble de niquel y de amoniaco. La potasa precipita hidrato niqueloso en esta solucion. El amoniaco no precipita las soluciones que contienen sales amoniacales ó un ácido libre.

7. El *cianuro potásico* produce un precipitado verde amarillento de cianuro niqueloso (NiCy) que se disuelve fácilmente en un esceso del precipitante, con el que forma una solucion de color amarillo pardo que contiene ciano-niquelito potásico (NiCy + KCy) Los ácidos sulfúrico y clorídrico, descomponiendo el cianuro potásico, precipitan de esta solucion cianuro niqueloso muy poco soluble en frio en un esceso de estos ácidos que le disuelven con facilidad en caliente.

8. El *borax* y la *sal de fósforo* disuelven á la llama esterior del soplete las combinaciones de niquel, con las que forman un vidrio claro *amarillo oscuro* que tira al rojo pardo y que por enfriamiento se vuelve casi incoloro. Añadiendo nitrato ó carbonato potásico pasa este color al *azul* ó al *púrpura intenso*. A la llama interior no se altera el vidrio de fósforo, al paso que el de borax se vuelve gris y pierde su trasparencia porque contiene niquel reducido.

d. Oxido cobaltoso CoO.

1. El oxido cobaltoso forma un polvo gris y su hidrato un polvo de color de

rosa bajo. Los dos se disuelven fácilmente en los ácidos clorídrico, nítrico y sulfúrico.

2. Las sales cobaltosas anhidras son azules; hidratadas toman color rojo claro enteramente particular, que conserva su sección aunque esté muy diluida. Las sales neutras solubles enrojecen el turnasol y se descomponen al calor rojo.

3. El *sulfido hídrico* no precipita las soluciones frías de cobalto, y muy incompletamente de color negro las neutras cuando el ácido de la sal es un ácido débil.

4. El *sulfuro amónico* precipita de las soluciones neutras, como el sulfido hídrico de las alcalinas, todo el cobalto en forma de sulfuro negro (CoS) insoluble en el sulfuro amónico y en los álcalis, poco soluble en el cloruro hídrico y muy soluble en el agua regia.

5. La *potasa* da en las soluciones de cobalto precipitados de sales cobaltosas básicas que en contacto del aire toman color verde absorviendo el oxígeno. Cuando se hierven se transforman en hidrato cobaltoso de color rosa bajo, el cual casi siempre aparece unido por el óxido que se forma al mismo tiempo. Estos hidratos son insolubles en la potasa. En cambio el carbonato amónico neutro los redisuelve completamente, dándonos de color rojo violado intenso, cuya solución no se precipita por la potasa, á solo muy ligeramente.

6. El *amoniaco* produce lo mismo que la potasa un precipitado soluble en un exceso del precipitante, originando una solución pardo rojiza, en la que la potasa solo ocasiona un ligero precipitado ó ninguno. El amoniaco no da precipitado en las soluciones que contienen sales amoniacales ó un ácido libre.

7. Cuando se trata *nitroso* en una solución de cobalto acidulada con un poco de ácido hídrico, se produce un precipitado blanco parduzco de nitruro cobaltoso (Co_2N) soluble en exceso en el mismo precipitante, en presencia del cianido hídrico libre con el que forma cianuro-cobaltito potásico ($Cy_6Co_2 + 3K = 2Co(Cy)_3 + 3K$) soluble. Los ácidos no precipitan la solución de esta sal.

8. El *borax* disuelve las combinaciones del cobalto, con las cuales produce, tanto á llama exterior como á la interior del soplete, un vidrio transparente que parece casi negro cuando el cobalto está en gran cantidad: cuya reacción es tan característica como sensible. La sal de fósforo ejerce la misma acción; pero no es tan sensible.

c. Oxido ferroso. FeO.

1. El *oxido ferroso* es un polvo negro y su hidrato blanco, el cual cuando está húmedo absorve rápidamente el oxígeno del aire tomando color gris verde que en seguida pasa al rojo pardo. Ambos á dos se disuelven fácilmente en los ácidos clorídrico, nítrico y sulfúrico.

2. Las *sales ferrosas* son de color verdoso; sus soluciones no toman color sino cuando están muy concentradas; expuestas al aire absorven su oxígeno y se transforman en soluciones de sales férrico-férricas. Las sales *ferrosas* neutras, solubles, enrojecen el turnasol y se descomponen al calor rojo.

3. El *sulfido-hídrico* no precipita sus soluciones ácidas, y muy incompletamente en negro las soluciones de las sales neutras de ácidos débiles.

4. El *sulfuro amónico* precipita de las soluciones neutras, así como el sulfido hídrico de las alcalinas, todo el hierro en forma de sulfuro negro (FeS) insolu-

ble en los álcalis y sulfuros alcalinos, y muy soluble en el ácido nítrico y en el clorídrico.

5. La *potasa* y el *amoniaco* ocasionan un precipitado de hidrato ferroso (FeO, HO) casi blanco en el primer momento, pero que absorviendo el oxígeno atmosférico adquiere rápidamente un color verde sucio que pasa despues al rojo pardo. Las sales amoniacales impiden en parte la precipitacion por la potasa, y enteramente la que ocasiona el amoniaco. Cuando estas soluciones ferrosas alcalinas obtenidas por medio de las sales amoniacales estan en contacto del aire se separa de ellas hidrato férrico.

6. El *ciano-férrito potásico* forma en las soluciones de óxido ferroso un precipitado blanco azulado de ciano-férrito ferroso potásico ($2Cfy + K + 3Fe$) el cual absorviendo el oxígeno del aire pasa rápidamente al color azul, y entonces cambia de naturaleza: de tres equivalentes de precipitado se obtienen dos de azul de Prusia ($3Cfy + 2Fe_2$) á consecuencia de la separacion de todo el potasio y de un equivalente de hierro, los cuales se oxidan. El ácido nítrico ó el cloro producen instantáneamente esta reaccion.

7. El *ciano-ferrato potásico* produce un magnífico precipitado azul de ciano-ferrato ferroso, que no se distingue en el color del azul de Prusia ordinario; es insoluble en el clórido hídrico, y la potasa le descompone con facilidad. Cuando la solucion de hierro está diluida con esceso este reactivo no hace mas que teñirla de color azul oscuro verdoso.

8. El *sulfo-cianuro potásico* no efectua absolutamente ningun cambio en las soluciones de óxido ferroso que no contienen óxido férrico.

9. El *borax* disuelve los compuestos ferrosos á la llama de oxidacion, produciendo un vidrio rojo oscuro que calentado á la llama interior toma una tinta de color verde botella por efecto de que el hierro se reduce y pasa en parte al estado de protóxido. Ambos colores desaparecen parcial ó totalmente por enfriamiento. La *sal de fósforo* obra de un modo análogo perdiendo mas pronto su color por el enfriamiento.

f. Oxido férrico. $Fe_2\ O_3$.

1. El óxido férrico es un polvo de color rojo pardo mas ó menos oscuro: su hidrato tiene una tinta algo mas clara; los dos se disuelven en los ácidos clorídrico, nítrico y sulfúrico, con mas facilidad el hidrato que el óxido especialmente despues que este ha estado enrojecido.

2. Las sales férricas son blancas ó de color amarillo rojizo mas ó menos subido, el cual conservan sus soluciones aun cuando esten medianamente diluidas. Las sales neutras solubles enrojecen el tornasol y calentándolas se descomponen.

3. El *súlfido hídrico* pone ligeramente lechosas las soluciones neutras y ácidas por efecto de la precipitacion del azufre procedente de que estando el súlfido hídrico en presencia del óxido férrico se descomponen recíprocamente; el súlfido-hídrico abandona su azufre porque su hidrógeno se une á un tercio del oxígeno del óxido férrico haciendole pasar al estado de óxido ferroso y produciendo agua.

4. El *súlfuro amónico* precipita de las soluciones neutras, así como el súlfido-hídrico de las alcalinas, todo el hierro en forma de súlfure negro (FeS), porque la precipitacion es subsiguiente á la reduccion del óxido. Los disolventes del súlfuro ferroso se han indicado al examinar las sales ferrosas.

5. La *potasa* y el *amoniaco* producen un precipitado voluminoso rojo pardo de hidrato férrico, insoluble en un exceso del precipitante, como tambien en las sales amoniacales.

6. El *ciano-ferrito potásico* ocasiona aun en las soluciones muy diluidas un magnífico *precipitado* de azul de Prusia ($3Cfy + 2Fe_2$) insoluble en el clorido-hídrico y fácilmente descomponible por la potasa, la cual separa de él óxido férrico.

7. El *ciano-ferrato potásico* no hace mas que volver de color rojo pardo de estas soluciones sin precipitarlas.

8. El *sulfo-cianuro potásico* da á las mismas sales ó ácidos de las sales férricas un color rojo de sangre muy intenso, debido á la formacion de un *sulfo-cianuro férrico* soluble. Este reactivo puede descubrir la presencia de este óxido en las soluciones bastante diluidas para ser insensibles á todos los demas reactivos. El mejor medio de apreciar el color producido por esta combinacion es mirar en sentido perpendicular el tubo de ensayo sobre un papel blanco.

9. Añadiendo *carbonato barítico* en exceso á la solucion de una sal férrica, se precipita totalmente este óxido en forma de sal básica.

10. Si despues de neutralizar con carbonato sódico una solucion férrica se añade un exceso de acetato sódico, se precipita toda el óxido férrico en estado de sal básica. Esta reaccion le asimila mas que la anterior á los que sirven para descubrir el óxido férrico cuando para separarle de las otras bases de este grupo.

11. Las sales férricas se conducen *al soplete* del mismo modo absolutamente que las ferrosas.

Considerando la accion de la potasa sobre los óxidos del 4.° grupo, se ve que no la puede usar para separar el óxido cíncico, hasta que demuestre cumplidamente su ausencia. Por desgracia esta separacion nunca es completa en presencia de los óxidos férrico y cobaltoso que retienen el óxido cíncico, algunas veces totalmente, y siempre en gran proporcion.

Parece tambien que por medio del cloruro amónico y del amoniaco empleado en exceso debe ser facil separar los óxidos niqueloso, cobaltoso y otros que disuelve, del óxido férrico sobre el cual no ejerce accion alguna; pero tambien aquí la separacion es incompleta, porque el óxido férrico que se precipita retiene bastante cantidad de óxidos solubles para hacer que sea difícil reconocer estos últimos en un líquido en que se encuentran en cantidad poco considerable.

En cambio el carbonato barítico suministra un medio escelente de separar todos los óxidos de este grupo, del óxido férrico, puesto que si una solucion en que se encuentren todos reunidos solo precipita este último, que retiene unicamente algunos indicios de óxido cobaltoso.

El óxido manganoso se separa fácilmente de los óxidos niqueloso, cobaltoso y cíncico tratando la mezcla de sus súlfuros por el ácido acético medianamente concentrado, el cual solo disuelve el súlfuro manganoso. Si esta solucion acética se precipita despues por la potasa cáustica, basta el menor indicio de precipitado pardo para reconocer fácilmente la presencia del manganeso, caracterizado como lo está á la llama del soplete. Tratando despues por el ácido acético muy diluido la mezcla de los súlfuros insolubles en el acético, solo son atacados sensiblemente los súlfuros cobaltoso y niqueloso, al paso que se disuelve el cíncico. Se

calienta la solucion para desprender de ella todo el súlfido hídrico, se echa un esceso de potasa cáustica, y despues súlfido hídrico que precipita todo el cinc en forma de súlfuro.

Por medio del borax es facil descubrir siempre al soplete la presencia del cobalto aunque esté mezclado con niquel; pero el problema inverso, esto es, el descubrimiento del niquel cuando está acompañado del cobalto es mas dificil de resolver. Sin embargo se puede conseguir perfectamente por uno de los dos procedimientos siguientes. El primero se reduce á saturar de cloro la solucion de los dos metales, añadir carbonato de sosa en bastante cantidad para saturar la mayor parte del ácido libre, y echar un esceso de carbonato barítico, el cual precipita todo el cobalto en forma de hidrato cobáltico dejando el niquel en disolucion. Se trata en seguida esta por el ácido sulfúrico que separa la barita; y el niquel se obtiene precipitándole por la sosa.

El segundo procedimiento está fundado en el uso del cianuro potásico, en el cual se disuelven los cianuros niqueloso y cobaltoso. Los ácidos precipitan de esta solucion el cianuro niqueloso sin tocar al cobaltoso, siempre que conteniendo la solucion un ácido libre se ponga á calentar. Es pues facil reconocer siempre en estas circunstancias la presencia del niquel, porque el cianuro niqueloso se precipita constantemente echando clórido hídrico ó ácido sulfúrico diluido en la solucion de los cianuros cobaltoso y niqueloso en el cianuro potásico.

La naturaleza del precipitado que se forma entonces es de bien poca importancia para el objeto que nos proponemos; puede ser cianuro niqueloso ó ciano-cobaltato niqueloso. Lo que debemos no perder de vista es que el clórido hídrico *jamas* da precipitado en semejante solucion cuando solo contiene cobalto, porque no descompone el ciano-cobaltato potásico. Para comprender bien la composicion de los precipitados que se forman en el caso anterior y esplicar esactamente cómo se originan, tenemos que considerar tres casos particulares distintos por razon de las cantidades respectivas de niquel y cobalto, á saber:

1.° Ni : Co = 3eq. : 2eq.
2.° Ni : Co = 3eq : 2eq + x.
3.° Ni : Co = 3eq + x : 2eq.

En el primer caso tenemos en la solucion un equivalente de ciano-cobaltato potásico $Cy_6, Co_2 + 3K$, y tres equivalentes de ciano-niquelito potásico $Cy_5\ Ni_5 + Cy_5\ K_5$: echando en ella un esceso de clórido hídrico, se obtiene mediante la descomposicion del ciano niquelito potásico, cuyo cianuro niqueloso se sustituye al cianuro potásico del ciano-cobaltato potásico, un precipitado verde sucio de ciano-cobaltato niqueloso ($Cy_6\ Co_2 + 3Ni$) que contiene todo el niquel y todo el cobalto de la mezcla; formandose al mismo tiempo cloruro potásico y ciánido hídrico.

En el segundo caso tenemos tambien un precipitado de ciano-cobaltato niqueloso que contiene todo el niquel existente en la solucion pero no todo el cobalto porque el esceso de ciano-cobaltato potásico no se descompone.

Finalmente, en el tercer caso el precipitado de ciano-cobaltato niqueloso que se forma contiene todo el cobalto y solo una porcion del niquel, pues que el resto se precipita al mismo tiempo en forma de cianuro niqueloso insoluble. El primero se ha originado en las mismas condiciones que el núm. 1.°: y respecto del cianuro niqueloso proviene de que el clórido hídrico ha descompuesto el esceso de ciano

niquelito potásico. Estos tres ejemplos demuestran con toda claridad que para que se forme un precipitado en las circunstancias indicadas es necesario que las soluciones contengan níquel, y que desde el momento que se presenta un precipitado no puede quedar la menor duda de la presencia de este metal.

La presencia de las sales férricas y ferrosas en un mismo líquido se descubre mediante el cyano-ferrato potásico que precipita las primeras, y el cyan-ferrito que lo efectúa con las segundas, cuya solucion toma un hermoso color rojo sanguíneo con el sulfo-cianuro potásico.

Añadiremos para concluir que los óxidos pertenecientes á los grupos tercero y cuarto no se pueden precipitar por los álcalis, en presencia de las sustancias orgánicas no volátiles, como el azúcar, el ácido tártrico, etc. El óxido férrico es el único entre todos los óxidos de los metales del cuarto grupo que se precipita totalmente de sus soluciones por un exceso de carbonato cálcico.

§ 90.

Grupo quinto.

Óxidos argéntico, mercurioso, mercúrico, plúmbico, bismútico, cúprico y cádmico.

Propiedades del grupo. Siendo insolubles en los ácidos diluidos, igualmente que en las soluciones alcalinas, las sales correspondientes á estos óxidos, son descompuestas ó precipitan siempre con el ácido hídrico, bien estos neutros, alcalinos ó ácidos: sin que haya en esto mas excepcion que la de que los óxidos cúprico y mercúrico son ligeramente solubles en los sulfuros alcalinos, como hemos observado al describir los caracteres de estos óxidos.

Para mayor facilidad dividiremos este grupo en dos secciones:

1.ª *Oxidos precipitables por el clórido hídrico.*—Oxidos argéntico, mercurioso y plúmbico.

2.ª *Oxidos no precipitables por el clórido hídrico.*—Oxidos mercúrico, cúprico, bismútico y cádmico.

Debe tenerse en cuenta el cómo se dan y otro de estas secciones, porque la poca solubilidad de un clórido podria hacer que se le confundiese el primero con el de plata ó el de mercurio. Nosotros carecemos de los medios capaces de separar mas completamente unos de otros los óxidos de la segunda seccion para formar de ellos dos grupos distintos.

§ 91.

Primera division.

Oxidos precipitables por el clórido hídrico.

Reactivos particulares.

a. Oxido argéntico. AgO.

1.º El óxido argéntico es un polvo gris pardo muy soluble en el ácido nítrico diluido: no produce hidrato.

2.º Las sales argénticas son frijas, incoloras y casi todas toman color negro cuando se exponen á la luz. Las sales solubles ocultas no tienen accion sobre los colores vegetales y se descomponen al calor rojo.

3.° El *súlfido hídrico* y el *súlfuro amónico* forman en ellas un precipitado negro de súlfuro argéntico (AgS), insoluble en los ácidos diluidos, los álcalis, los súlfuros alcalinos y el cianuro potásico, y que se descompone facilmente por el ácido nítrico hirviendo, el cual le disuelve separando de él azufre.

4.° La *potasa* y el *amoniaco* precipitan el óxido argéntico de sus soluciones en forma de un polvo pardo claro insoluble en la potasa y muy soluble en el amoniaco. La presencia de las sales amoniacales impide total ó parcialmente esta precipitacion.

5.° El *clórido hídrico* y los *cloruros solubles* ocasionan un precipitado blanco, requesonado, de cloruro argéntico ($AgCl$). Cuando el líquido está sumamente diluido no hace mas que tomar una tinta opalina blanco-azulada. Espuesto á la luz el cloruro argéntico que al principio es blanco toma color violado y despues negro; es insoluble en el ácido nítrico pero se disuelve fácilmente en el amoniaco y da origen á un cloruro doble de plata y amoniaco. Los ácidos le separan de esta nueva combinacion en forma de cloruro. Cuando se calienta se funde sin descomponerse, transformándose en una masa trasluciente, de aspecto córneo.

6.° Las combinaciones de plata mezcladas con *sosa* y espuestas á la accion de la llama interior del *soplete* producen unos globulitos blancos, brillantes, metálicos y maleables sin baño de ninguna especie alrededor.

b. Oxido mercurioso. Hg_2O.

1. El óxido mercurioso es un polvo negro muy soluble en el ácido nítrico y que cuando se calienta se volatiliza descomponiendose: no forma hidrato.

2. Las sales mercuriosas se volatilizan al calor rojo, unas sin alterarse y otras descomponiendose quedando entonces el mercurio en libertad: la mayor parte de ellas son incoloras. Las sales neutras solubles enrojecen el tornasol y en presencia de gran cantidad de agua se descomponen en sal básica insoluble y sál ácida soluble.

3. *El súlfido hídrico* como tambien el *sulfuro amónico* producen en ellas un precipitado de súlfuro mercurioso (Hg_2S), insoluble en los ácidos diluidos, los súlfuros alcalinos y el cianuro potásico. El súlfuro potásico le descompone en mercurio metálico y súlfuro mercúrico que queda en disolucion. El ácido nítrico no tiene accion sobre el súlfuro mercurioso que se disuelve facilmente en el agua regia.

4. *La patasa y el amoniaco* producen en estas sales precipitados negros insolubles en un esceso del precipitante. El que forma la potasa es óxido mercurioso, y el que forma el amoniaco es una sal básica de óxidos mercurioso y amónico (NH_2, $3Hg_2O$, NO_5, HO).

5. El *clórido hídrico* y los *cloruros solubles* precipitan cloruro mercurioso (Hg_2Cl) en forma de un polvo blanco brillante. Los ácidos clorídrico y nítrico no disuelven en frio el cloruro mercurioso, pero por una larga ebulicion acaban por disolverle aunque con mucho trabajo, formandose entonces con el clórido hídrico cloruro mercúrico al mismo tiempo que se separa mercurio metálico: y con el ácido nítrico cloruro mercúrico y nitrato mercúrico. El ácido cloronítrico y el agua de cloro disuelven con facilidad el cloruro mercurioso, transformándole ambos en cloruro mercúrico. El amoniaco y la potasa descomponen el cloruro mercurioso separando óxido mercurioso negro.

6. Poniendo sobre una lámina de cobre bien lisa y raspada una gota de una solucion neutra ó débilmente ácida de una sal mercurial, lavándola al cabo de algunos instantes y frotando la mancha gris resultante con un poco de lana, papel etc. adquiere el color y brillo metálico de la plata, y si se calienta desaparece porque se volatiliza el mercurio.

7. El *cloruro estañoso* produce en las sales mercuriosas un precipitado gris de mercurio que se reune fácilmente en glóbulos, agitándole, calentándole, y luego que hirviendo con ácido hídrico.

8. Mezclando íntimamente una sal mercurial con *cal viva* ó *potasa*, poniendola en un tubo, cubriendola con una capa de cal pulverizada y calentándola á la llama del soplete tiene lugar siempre una descomposicion en la que el mercurio metálico queda en libertad. Este metal se sublima en la parte superior del punto calentado en forma de un humo de color gris que basta frotar con una varilla de vidrio para que reuniéndose sus invisibles partículas constituyan glóbulos metálicos mas perceptibles.

c. Óxido plúmbico. PbO.

1.° El óxido plúmbico es un polvo amarillo ó amarillo rojizo que cuando se calienta se funde en una masa vítrea. Su hidrato es blanco. Ambos se disuelven fácilmente en los ácidos nítrico y acético.

2.° Las sales plúmbicas son incoloras y dan: las neutras solubles cuerpos el tornasol y se descomponen al calor rojo.

3.° *El sulfido hídrico* y *el sulfuro amónico* producen en ellas un precipitado negro de sulfuro plúmbico (PbS) insoluble en los ácidos diluidos, los álcalis, los sulfuros alcalinos y el cianuro potásico. Este precipitado se disuelve en el ácido nítrico concentrado é hirviendo, el cual le transforma en nitrato plúmbico y en azufre; pero continuando su accion, se oxida el azufre convirtiéndose en ácido sulfúrico el cual descomponiendo una parte del nitrato plúmbico forma sulfato plúmbico que se mezcla en estado de polvo blanco con el azufre en suspension. Cuando se trata por el sulfido hídrico una solucion plúmbica que contenga mucho clórido hídrico se origina un precipitado rojo que no pasa al negro sino mediante un grande esceso de sulfido hídrico.

Cuando una solucion plúmbica contiene un exceso de un ácido mineral concentrado, el sulfido hídrico no forma precipitado sino despues de diluirla.

4.° *La potasa* y *el amoniaco* dan precipitado en las sales básicas, en forma de una masa blanca insoluble en el amoniaco y poco soluble en la potasa. El amoniaco no produce precipitado en las soluciones de acetato plúmbico, porque lo que se forma es acetato plúmbico tribásico, que es soluble.

5.° *El carbonato potásico* da precipitado de carbonato plúmbico (PbO, CO_2) en forma de polvo blanco, insoluble en un esceso del precipitante como tambien en el cianuro potásico.

6.° *El clórido hídrico y los cloruros solubles* ocasionan en las soluciones concentradas un precipitado blanco y pesado de cloruro plúmbico (PbCl) que no se disuelve sino en gran cantidad de agua y mas con ayuda de la ebulicion. El amoniaco no lo altera: es menos soluble en el clórido hídrico y el ácido nítrico que en el agua.

7. *El ácido sulfúrico y los sulfatos* producen un precipitado blanco de sulfato

plúmbico (PbO, SO_3) casi insoluble en agua y en los ácidos diluidos: cuyo precipitado no se forma inmediatamente; y aun con frecuencia no tiene lugar sino mucho despues en las soluciones muy diluidas especialmente cuando contienen mucho ácido libre. Es bueno siempre añadir un gran esceso de ácido sulfúrico diluido, el cual aumenta la sensibilidad de la reaccion, porque el sulfato plúmbico es mucho mas insoluble en el ácido sulfúrico diluido que en el agua. El ácido nítrico concentrado le disuelve en corta cantidad: el clórido hídrico concentrado é hirviendo solo lo efectua con dificultad: la potasa cáustica le disuelve mas facilmente. Las sales amoniacales, especialmente el sulfato, impiden total ó parcialmente la precipitacion.

8. *El cromato potásico* origina un precipitado amarillo de cromato plúmbico (PbO, CrO_3) soluble en la potasa cáustica y poco soluble el ácido nítrico diluido.

9. Las combinaciones de plomo mezcladas *con sosa* y calentadas sobre un carbon á la llama de reduccion, dan con facilidad globulitos metálicos blandos y maleables de plomo, al mismo tiempo que el carbon se cubre todo al rededor de ellos de un baño amarillo de óxido plúmbico.

Conclusiones y observaciones. Los óxidos pertenecientes á la primera seccion del quinto grupo estan caracterizados perfectamente por sus cloruros correspondientes. Su modo de obrar en presencia del amoniaco es tan util para reconocerlos como para separarlos. Hemos visto que el cloruro argéntico es soluble en este reactivo, al paso que los cloruros mercurioso y plúmbico no se disuelven en él: y como por el ácido nítrico podemos precipitar el cloruro argéntico de su solucion amoniacal, y esta reaccion no permite confundirle con ningun otro, no necesitamos ningun otro procedimiento para descubrir la plata.

De los otros dos cloruros, el de mercurio se transforma por el amoniaco en protóxido negro, mientras que el de plomo no se altera. Se puede separar el óxido mercurioso del cloruro plúmbico hirviendolos en agua, la cual disuelve el segundo y deja intacto el primero: ó bien con el ácido nítrico que solo disuelve el óxido mercurioso. Las reacciones que acabamos de indicar caracterizan suficientemente este óxido: el plomo lo está por el ácido sulfúrico y el cromato potásico.

§ 92.

Segunda division.

Oxidos no precipitables por el clórido hídrico.

Reacciones particulares.

a. Oxido mercúrico. HgO.

1. El óxido mercúrico se presenta generalmente en forma de una masa cristalina de un vivo color rojo, á veces naranjado, y que cuando se pulveriza se vuelve de color rojo amarillento mate. Calentandole adquiere color mas subido al principio, y llegando la temperatura al rojo debil, se descompone en oxígeno y mercurio. El hidrato mercúrico es amarillo; y tanto él como el óxido se disuelven facilmente en los ácidos clorídrico y nítrico.

2. Las sales mercúricas se volatilizan al calor rojo, unas descomponiéndose

y otras se descomponerse. Casi todas son incoloras. Las neutras solubles enrojecen el tornasol. El acetato y el nitrato mercúricos disueltos en gran cantidad de agua se fraccionan en una sal ácida soluble y otra básica insoluble.

3. *El sulfido hídrico y el sulfuro amónico* echados en gran cantidad en las soluciones *mercúricas* producen despues de agitar el líquido un *precipitado perfectamente blanco*: si con se aumenta la cantidad, el precipitado se vuelve amarillo naranjado ó pardo rojo; y por último si se echa un gran exceso se obtiene un precipitado *perfectamente negro* de sulfuro mercúrico (HgS). Estos cambios de color en presencia de cantidades variables de sulfidrico distinguen suficientemente el óxido mercúrico de los demas óxidos: sendo debido este fenómeno á que se forman primero una combinacion doble de sulfuro mercúrico y de sal no descompuesta, que es por ejemplo con el cloruro mercúrico $HgCl + 2HgS$, combinacion que tiene tanto mas color cuanto es mayor la cantidad de sulfuro mercúrico. El sulfuro amónico, el cianuro potásico, y los ácidos nítrico y clorídrico son bastante poderosos para disolver el sulfuro mercúrico. La potasa cáustica lo disuelve completamente: el agua regia le descompone primero y despues le disuelve con facilidad.

4. *La potasa* añadida á las soluciones mercúricas neutras ó débilmente ácidas en cantidad insuficiente para precipitar todo el óxido produce un precipitado pardo rojo que con un exceso del precipitante pasa al amarillo. El primero es una sal básica y el segundo hidrato mercúrico puro. Son dos sin insolubles en un exceso del precipitante. En las soluciones muy ácidas no tiene lugar esta reaccion ó no se manifiesta sino muy incompletamente. Cuando el líquido contiene sales amoniacales no se forma precipitado rojo pardo, ó amarillo sino amarillos blancos, debido á la formacion de un compuesto de sal mercúrica con amido mercurico. Así por ejemplo en iguales circunstancias se precipita *cloro-mercurato amido-mercúrico* (Hg^2Cl + HgN H_2) de las soluciones de sublimado corrosivo.

5. *El amoniaco* produce los mismos precipitados blancos que la potasa en presencia de las sales amoniacales.

6. *Echando una corta cantidad de cloruro estañoso* en las sales mercúricas las hace pasar á un grado inferior de oxidacion, de lo cual siempre se origina un precipitado blanco de cloruro mercurioso (Hg_2Cl). Si se echa un exceso los quita todo su oxígeno y su ácido, la cual, segun hemos visto respecto del óxido mercurioso en el mismo caso, produce la *fulminacion del mercurio* que se presenta en estado metálico. Entonces el precipitado que al principio es blanco, pasa al gris, dejando aposar glóbulos metálicos cuando se hierve con clórido hídrico.

7. Las sales mercúricas en contacto del *cobre metálico* ó calentadas en un tubo con *sosa* se conducen del mismo modo que las mercuriosas.

b. Oxido cúprico. CuO.

1. El *óxido cúprico* es un polvo negro indescomponible al fuego en hidrógeno es de *color azul claro*, y los dos se disuelven facilmente en los ácidos clorídrico, nítrico y sulfúrico.

2. Las sales cúpricas se descomponen *calcinadas* á un *calor rojo* poco elevado, á excepcion del sulfato que *resiste* á un calor algo mas fuerte. Cuando estas solubles son incoloras, pero en el estado de hidrato tienen color verde ó azul que conservan sus soluciones cuando es bastante diluidas. Casi todas las sales neutras son solubles en el agua: las que se disuelven enrojecen el tornasol.

3. *El súlfido hídrico y el súlfuro amónico* producen siempre en las soluciones cúpricas, ácidas, neutras ó alcalinas, precipitado de color pardo negro de súlfuro cúprico (CuS) insoluble en los ácidos diluidos y en los álcalis cáusticos. Las soluciones de los súlfuros potásico y sódico tampoco le disuelven ni aun en caliente. Pero como no es enteramente insoluble en el súlfuro amónico se debe procurar no emplear este último reactivo para separar el súlfuro cúprico de los súlfuros de otros metales. El sulfuro cúprico se descompone facilmente y se disuelve por el ácido nítrico hirviendo: la solucion de cianuro potásico le disuelve enteramente. Cuando las soluciones cúpricas contienen un esceso de un ácido mineral concentrado, el súlfido hídrico no las precipita hasta despues de diluirlas en agua.

4. *La potasa* forma un voluminoso precipitado azul claro de hidrato cúprico (CuO, HO). Este óxido pasa al color negro y se contrae pasado algun tiempo, y aun en frio, cuando se ha echado un esceso de potasa y las soluciones estan muy concentradas, cuyo efecto tiene lugar siempre que se hierve el líquido en que se halla el precipitado en suspension: el hidrato pasa entonces á estado de óxido.

5. *El carbonato potásico* produce un precipitado básico de carbonato y de hidrato cúprico ($CuO, CO_2 + CuO, HO$) azul verdoso, que por la ebulicion pasa al pardo negro: se disuelve en el amoniaco tiñendole de azul, y en el cianuro potásico al que da color pardo.

6. El *amoniaco* en corta cantidad da un precipitado azul verdoso de sal básica de cobre muy soluble en un esceso del precipitante, con el que forma una solucion trasparente del mas hermoso color azul, debida á la formacion de una sal doble básica de cobre y de amoniaco: la fórmula de la que se origina con el sulfato cúprico es $NH_3, CuO + NH_3, HO, SO_3$. Este color no desaparece sino cuando el líquido está escesivamente diluido. La potasa produce en frio, aunque despues de mucho tiempo, en este líquido azul un precipitado de hidrato cúprico del mismo color, bastando hervir el líquido para que todo el cobre se precipite en estado de óxido negro. El carbonato amónico ejerce en las sales cúpricas la misma accion absolutamente que el amoniaco puro.

7. *El ciano-ferrito potásico* forma en las soluciones de cobre por muy diluidas que esten, un precipitado pardo rojo de ciano-ferrito cúprico (Cfy + 2Cu) insoluble en los ácidos diluidos y descomponible por la potasa.

8. *El hierro metálico* en contacto de las soluciones cúpricas se cubre casi instantaneamente cuando estan concentradas, y al cabo de algun tiempo cuando están diluidas, de un baño rojo de cobre metálico: cuya reaccion que es muy sensible se manifiesta con mayor facilidad si el líquido contiene algo de ácido libre tal como el clorídrico.

9. Mezclando con *la sosa* una combinacion de cobre, y calentandola á la llama interior del soplete se obtiene cobre metálico, sin baño alguno, que se reconoce facilmente triturandole con el carbon circundante y lavandolo todo con agua, la cual arrastra el carbon y deja el cobre en forma de brillantes escamas rojas metálicas.

c. Óxido bismútico. BiO_3

1. El óxido bismútico se presenta en forma de un polvo amarillo que calentado pasa al amarillo oscuro y al calor rojo se funde. El hidrato bismútico es blanco. Tanto el óxido como el hidrato se disuelven facilmente en los ácidos clorídrico, nítrico y sulfúrico.

2. Las sales bismúticas, exceptuando muy pocas (cloruro), son fijas: la mayor parte de ellas se descomponen al calor rojo sin incolaras: unas solubles y otras no. Las solubles enrojecen el tornasol cuando están neutras y se descomponen cuando se echan en gran cantidad de agua en sales ácidas solubles y sales básicas insolubles.

3. *El sulfido hídrico y el sulfuro amónico* producen siempre en las soluciones neutras ó ácidas un *precipitado negro de sulfuro bismútico* (Bi_2S_3) insoluble en los ácidos diluídos, los álcalis, los sulfuros alcalinos y el cianuro potásico. El ácido nítrico concentrado ó hirviendo lo descompone y lo disuelve con facilidad. Las soluciones bismúticas que contienen un exceso de ácido clorhídrico ó nítrico concentrado no se precipitan con el sulfido hídrico, como cuando están diluídas.

4. *La potasa y el amoniaco* precipitan de ellas el *hidrato bismútico blanco*, insoluble en un esceso del precipitante.

5. *El carbonato potásico* precipita carbonato bismútico básico ($BiO_3\ CO_2$) en forma de una masa blanca y voluminosa insoluble en un esceso del precipitante como tambien en el cianuro potásico.

6. El cromato potásico precipita un polvo amarillo que es cromato bismútico ($BiO_3\ CrO_3$) que se distingue del cromato plúmbico en que es soluble en el ácido nítrico diluido, é insoluble en la potasa.

7. La reacción característica de las sales bismúticas neutras es el modo de descomponerse en contacto del agua en sales ácidas solubles y sales básicas insolubles. Cuando se dilaya una sal bismútica en gran cantidad de agua comete el punto, sino contiene un gran esceso de ácido libre, un hollinoso precipitado blanco: el cloruro bismútico presenta este carácter del modo mas sensible porque el cloruro bismútico básico ($BiCl_3 + 2BiO_3$) es casi absolutamente insoluble en el agua. Si por contener demasiado ácido libre una solucion de nitrato bismútico no produce precipitado con el agua, aparecerá al momento neutralizando el ácido con algunas hojas de plomo. Antes de hacer esto de este modo es natural cerciorarse de que el líquido no contiene ácido sulfúrico etc. Los precipitados bismútico se distinguen fácilmente de los que las sales de antimonio ocasionan en iguales circunstancias, porque estos últimos se disuelven en el ácido tártrico y los primeros no.

8. Calentando con agua una combinacion bismútica á la llama interior del soplete sobre carbon, se obtienen granos de bismuto quebradizos, y que saltan en fragmentos con el martillo. El carbon se cubre al mismo tiempo de un baño ligero de óxido amarillo.

d. Óxido cádmico.

1. El óxido cádmico es un polvo amarillo pardo infusible al fuego, su hidrato es blanco: los dos se disuelven con facilidad en los ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico.

2. Las sales cádmicas son incolaras ó blancas, y la mayor parte de ellas solubles en agua. Las neutras solubles enrojecen el tornasol y se descomponen al calor rojo.

3. *El sulfido hídrico y el sulfuro amónico* producen en las soluciones ácidas, neutras y básicas de cádmio un precipitado amarillo vivo de sulfuro cádmico (CdS) insoluble en los ácidos diluidos, los álcalis, los sulfuros alcalinos y el cianuro potásico. El ácido nítrico concentrado ó hirviendo lo descompone y lo disuelve con

cilidad. Las soluciones que contienen un esceso grande de ácido no se precipitan sino despues de diluidas.

4. La *potasa* produce un precipitado blanco de hidrato cádmico (CdO,HO) insoluble en un esceso del precipitante.

5. El *amoniaco* precipita tambien hidrato blanco, que se redisuelve en un esceso del precipitante formando una solucion transparente é incolora.

6. Los *carbonatos potásico y amónico* producen un precipitado blanco de carbonato cádmico (CdO, CO_2) insoluble en un esceso del precipitante. La presencia de las sales amoniacales no impide esta precipitacion. La solucion de cianuro potásico disuelve facilmente este precipitado.

7. Cuando se espone al *fuego de reduccion* sobre un carbon una mezcla de *sosa* con una combinacion de cádmio, el carbon se cubre de un baño *amarillo rojizo* de óxido cádmico procedente de que volatilizandose el cadmio en el momento mismo de reducirse se reoxida en contacto de la llama esterior.

Conclusiones y observaciones. Ya hemos dicho en otro lugar que por medio del clórido hídrico se pueden separar completamente los óxidos de la segunda seccion del quinto grupo, de los óxidos mercurioso y argéntico, é incompletamente del óxido plúmbico.

El óxido mercúrico se distingue de los otros por la insolubilidad de su súlfuro correspondiente en el ácido nítrico hirviendo, lo que suministra un medio muy cómodo de separarle. Las reacciones que presenta con el óxido estañoso, con el cobre metálico y por la via seca indican facilmente su presencia en las soluciones de que se haya separado ya el óxido mercurioso.

Los óxidos cúprico y cádmico se diferencian de los demas en que los precipitados que forman sus soluciones por el amoniaco se redisuelven en un esceso del precipitante, lo que no sucede á las sales plúmbicas y bismúticas cuyos precipitados son insolubles. El óxido bismútico se separa del óxido plúmbico por medio del ácido sulfúrico y se le reconoce con toda seguridad por la descomposicion que el agua produce en sus sales. Ya hemos indicado los demas medios de reconocer la presencia del plomo. Los óxidos cúprico y cádmico se separan por el carbonato amónico, el primero está caracterizado perfectamente por su accion sobre el cianoferrito potásico y sobre el hierro metálico, y por la del soplete. El óxido cádmico se reconoce facilmente por su sulfato amarillo insoluble en el súlfuro amónico, y por el baño especial á que da origen cuando se reduce sobre el carbon.

Respecto á la separacion de los óxidos del quinto grupo por medio del cianuro potásico, vease en el 2.° capítulo de la 2.ª parte, *adiciones y observaciones* al § 120.

§ 93.

Sesto grupo.

Oxidos áurico, platínico, antimónico, estañoso y estañico. Acidos arsenioso y arsénico (1).

Propiedades del grupo. Los súlfuros correspondientes á estos óxidos son inso-

1 Cuando tratemos de los ácidos volveremos á ocuparnos de los del arsénico. Los hemos reunido aquí con los óxidos metálicos, únicamente porque los caracteres del sulfido arsenioso pueden dár margen á confundirle con algun óxido del sesto grupo, y porque en nuestro método analítico se obtiene siempre el sulfido arsenioso en el mismo precipitado que los sulfuros antimónico, estañico y otros.

bles en los ácidos diluidos. Forman con los sulfuros alcalinos sales dobles, en las cuales hacen veces de ácidos: por cuya razon aunque estos óxidos se precipitan en su totalidad de sus soluciones ácidas por el súlfido hídrico, no lo verifican por entero en las soluciones alcalinas. Una vez precipitados estos sulfuros se disuelven en los sulfuros amónico, potásico y otros, de donde los precipitan los ácidos.

Dividiremos los óxidos de este grupo en dos secciones.

1.ª *Oxidos cuyos sulfuros correspondientes son insolubles en los ácidos clorídrico ó nítrico.* Oxidos áurico y platínico.

2.ª *Oxidos cuyos sulfuros correspondientes son solubles en los ácidos clorídrico ó nítrico.* Oxidos estánnicos, estannoso, estíbico; y óxidos arsenioso y arsénico.

§ 94.

Primera seccion.

Reacciones particulares.

a. Óxido áurico. AuO_3.

1. El óxido áurico es un polvo negro pardo, y su hidrato un polvo pardo amarillo. Los dos se reducen por la accion de la luz ó del calor: son insolubles en los ácidos oxidados diluidos, pero se disuelven con facilidad en el clórido hídrico. Los ácidos nítrico y sulfúrico disuelven el óxido aurico cuando están concentrados: el agua precipita el óxido áurico de estas soluciones.

2. Las sales oxidadas de oro no se conocen, por decirlo así. Las sales solubles tienen un tinte amarillento que comunican á sus soluciones, aunque estas sean muy diluidas. Todas se descomponen fácilmente al calor rojo. Las sales neutras solubles enrojecen el tornasol.

3. El *sulfido hídrico* precipita enteramente el oro de sus soluciones neutras y ácidas en forma de sulfuro negro (AuS_3) poco soluble en la potasa ó insoluble en los ácidos simples: soluble en los polisulfuros alcalinos y en el agua regia.

4. El *sulfuro amónico* produce el mismo precipitado que el súlfido hídrico; soluble en un grande exceso del precipitante, pero solo en el caso de que el sulfuro amónico contenga un esceso de azufre.

5. La *potasa* origina en las soluciones concentradas, especialmente con auxilio del calórico, un precipitado amarillo rojizo de óxido aurico poco soluble en un esceso del precipitante, en cuyo precipitado el óxido está siempre mezclado con una sal de óxido de oro, un cloruro áurico ó potasa. No precipita en frio las soluciones ácidas.

6. El *amoniaco* produce tambien en las soluciones concentradas un precipitado amarillo rojizo de oxido aurico (oro fulminante). Cuando las soluciones encierran un ácido libre ó una sal amoniacal no se produce precipitado sino mediante la ebulicion.

7. El *clórido estáñico mezclado con cloruro estañoso* causa en las soluciones de oro mas diluidas un precipitado, ó un color de púrpura que tira mas ó menos al violado, al rojo pardo ú otro tinte análogo, determinando la formacion de la púrpura de Cassio que no es mas que un estado particular del oro metálico. Este precipitado es insoluble en el clórido hídrico.

8. Las *sales ferrosas* reducen las soluciones de óxido áurico separando el oro

metálico en forma de un polvo pardo escesivamente tenue que no toma brillo metálico sino cuando se comprime con un cuerpo duro, como el anillo de una llave ó la hoja de un cuchillo. El líquido en que está en suspension el precipitado parece azul negruzco visto por transmision.

b. Óxido platínico. PtO_2

1- El oxido platínico es un polvo pardo negro, y su hidrato pardo rojo. Los dos se reducen por el calor: se disuelven facilmente en el clórido hídrico pero con dificultad en los oxácidos.

2- Las sales platínicas se descomponen al calor rojo. Son de color rojo pardo que comunican á sus soluciones aunque esten muy diluidas. Las neutras solubles enrojecen el tornasol.

3. *El súlfido hídrico* no ejerce accion ó solo muy incompletamente sobre las soluciones alcalinas; pero produce al cabo de algun tiempo en las ácidas ó neutras un precipitado de súlfido platínico (PtS_2) pardo negruzco. Calentando la solucion tratada por el súlfido hídrico, se forma inmediatamente el precipitado de súlfido platínico; el cual es insoluble en los ácidos nítrico y clorídrico, aunque se disuelve con facilidad en el agua regia: tambien se disuelve en un gran esceso de potasa ó de los sulfuros alcalinos especialmente si están sobresulfurados.

4. *El sulfuro amónico* produce lo mismo que el súlfido hídrico un precipitado soluble en un gran esceso del precipitante, cuando contiene un esceso de azufre. Los ácidos le precipitan de esta solucion sin alterarle.

5. *La potasa y el amoniaco* dan en las soluciones platínicas no muy diluidas un precipitado de cloro-platinato potásico ó amónico, amarillo, cristalino, insoluble en los ácidos, y que auxiliado del calor se disuelve en un esceso del precipitante. La presencia del clórido hídrico, libre, favorece esta precipitacion transformando los álcalis libres en cloruros.

6. *El cloruro estañoso* no precipita el líquido, pero le da color pardo rojo intenso, porque reduce el óxido y el clórido al estado de protóxido ó de cloruro.

Conclusiones y observaciones. Los caractéres del oro y del platino son tan marcados que permiten en la pluralidad de casos distinguirlos con facilidad, ya entre si, ya de otra porcion de óxidos. Los reactivos especiales del oro son las sales estañosas y ferrosas: los del platino, son la potasa ó el amoniaco en presencia del clórido hídrico libre; ó lo que es lo mismo los cloruros potásico y amónico.

§ 95.

Segunda seccion.

Reacciones particulares.

a. Óxido antimónico SbO_3

1. El óxido antimónico se presenta segun la diversa manera con que se ha preparado, en forma de cristales, aciculares, blancos y brillantes, ó en la de polvo blanco agrisado. Se funde á un rojo debil; y se volatiliza sin descomponerse á mayor temperatura. Es soluble en el clórido hídrico y el ácido tártrico; insoluble en el nítrico; y se reduce con facilidad cuando se le funde con cianuro potásico.

2. Las sales oxidadas de antimonio se descomponen parcialmente al calor rojo; mientras que las sales haloideas se volatilizan con facilidad y sin descomponerse. Las sales neutras solubles enrojecen el tornasol: disueltas en solucion con mucha agua se descomponen en sal básica insoluble y sal ácida soluble. Por esto cuando en mucha agua ó una solucion de *cloruro antimonioso* en el *ácido hídrico*, se determina la formacion de un voluminoso precipitado blanco de cloro-antimonito oxiantimónico (polvos de Algarot, $SbCl_3, 5Sb_2O_3$) que pasado algun tiempo se vuelve pesado y cristalino. Este precipitado se disuelve con facilidad en el *ácido tartrico*, el cual impide su formacion cuando se añade el líquido antes de diluirle en agua. Por este medio se distingue este cloro-antimonito oxyantimonioso de las sales bismúticas que se forman en las mismas circunstancias.

3. El *sulfido hídrico* precipita muy incompletamente al óxido antimónico de sus soluciones neutras, mas ó menos fácilmente de las alcalinas; y enteramente de las *ácidas* en forma de sulfido antimonioso anaranjado (SbS_3). Este precipitado que se disuelve fácilmente en la potasa y los sulfuros alcalinos, especialmente cuando contiene un exceso de azufre, es casi insoluble en el amoniaco. Cuando no retiene *azufre* el sulfido antimónico es enteramente insoluble en el bicarbonato amónico. Es insoluble en los ácidos diluidos. El cloruro hídrico concentrado é hirviendo le disuelve con desprendimiento de sulfido hídrico. Calentado al aire libre se transforma en una mezcla de ácido antimonioso y de sulfido antimonioso. Se transforma en sulfato y antimoniato sódicos cuando se le hace detonar con nitrato sódico. Hirviendo con óxido mágnico la mayoria alcalina del sulfido antimonioso se forma sulfuro magnico que se precipita y óxido antimonico que queda en disolucion unido á la potasa. Fundiendo el sulfido antimonioso con clamuro potásico se obtiene antimonio metálico y sulfoclamuro potásico. Si esta operacion se ejecuta en un tubo terminado en bola por una estremidad ó en una corriente de ácido carbonico (V. § 93, *d*, 10), se forma sublimado de antimonio. Pero si se calienta el sulfido antimonioso con una mezcla de sosa y de clamuro potásico, en una corriente de hidrógeno (V. § 98, *d*, 3) se obtiene en el tubo un espejo de antimonio sublimado, inmediatamente encima del punto donde estaba la mezcla.

4. *El sulfuro amónico* produce un precipitado anaranjado de sulfuro antimonioso que se disuelve fácilmente en un exceso del precipitante, cuando contiene un exceso de azufre. Los ácidos precipitan de esta solucion el sulfido antimonioso sin alterar: sin embargo suele tener color algo mas claro porque está mezclado con azufre.

5. La *potasa*, *el amoniaco* y *los carbonatos potásico* y *amónico* producen en las soluciones del cloruro antimonioso, ó en las sales antimónicas simples (pero no en las de acción á por la misma ni inmediatamente, ni en otras combinaciones análogas), un precipitado de óxido antimónico, en forma de una masa voluminosa muy soluble en un exceso de potasa, insoluble en el amoniaco, y solamente soluble en caliente en los carbonatos potásico y amónico.

6. El *cinc metálico* separa de todas las soluciones de óxido antimónicas que no contienen ácido nítrico libre, antimonio metálico en forma de polvo negro. Cuando contienen ácido nítrico libre, se precipita óxido antimonico juntamente con el metal.

7. Poniendo *cinc* y *ácido sulfúrico* en una solucion de *ácido antimónico*, el cinc se oxida solamente á espensas del oxígeno del agua, pero también al de

óxido antimónico. El antimonio vuelve entonces á su estado metálico; pero en el momento en que sufre esta transformacion, una parte de él se une al hidrógeno que se desprende, formando un gas llamado *hidrógeno antimoniado* (SbH_3). Esta operacion se debe hacer en un frasco propio para desprender gases, tapandole con un corcho por el que pasa uno de los estremos de un tubo encorvado en ángulo recto, cuya estremidad opuesta remata en una punta delgada (1). Luego que ha salido todo el aire atmosférico del aparato y empieza á desprenderse el gas, se le enciende, y entonces la llama parece verde azulada porque el antimonio que contiene, que proviene de la descomposicion del hidrógeno antimoniado, está enrojecido en su interior. De la llama se desprende un humo blanco de óxido antimónico que se adhiere facilmente á los cuerpos frios y no es soluble en el agua.

Esponiendo á esta llama un cuerpo frio, por ejemplo una cápsula de porcelana, se cubre de un baño de antimonio metálico que forma una mancha casi sin brillo metálico.

Si se calienta hasta el calor rojo la parte media del tubo que conduce el gas, la llama no es ya verde azulada, y se forma á derecha é izquierda del punto calentado, dentro del tubo, un espejo de antimonio metálico tan brillante como la plata. Se hace pasar despues por el tubo una corriente muy débil de gas sulfídrico seco y se calienta al mismo tiempo el espejo de antimonio en el sentido de adelante á atrás, esto es en el opuesto á la corriente gaseosa. Para esto se usa una simple lámpara de alcool. En esta operacion el antimonio se transforma en súlfido mas ó menos amarillo rojizo, y que parece casi negro cuando está en gran cantidad. Si entonces se hace pasar por el mismo tubo una débil corriente de clórido hídrico seco, desaparece al punto el súlfido antimonioso, si la capa que formaba era delgada, tardando algunos segundos cuando es mas gruesa. De este modo se transforma el súlfido antimonioso en clórido antimonioso, que es sumamente volátil, en una corriente de clórido hídrico. Haciendo llegar este gas á un poco de agua, se descubre fácilmente la presencia del antimonio por el súlfido hídrico. Esta multitud de reacciones distinguen con toda claridad el antimonio, de los demas metales.

8. Mezclando una combinacion cualquiera del antimonio *con sosa y cianuro potásico*, y esponiendola en un carbon á la llama interior del soplete, se obtienen granitos quebradizos de antimonio metálico: y al mismo tiempo se desprenden, aun despues de retirar del fuego la pieza de ensayo, vapores del metal reducido que continuan reoxidándose al aire por bastante tiempo, y que se pueden hacer mas perceptibles, lanzando una corriente de aire por el soplete sobre la pieza cuando se está enfriando. Parte del óxido se deposita sobre el carbon formando un baño blanco, y el resto ciñe al glóbulo metálico en estado de agujas delgadas cristalinas.

b. Óxido estañoso SnO.

1. El óxido estañoso es un polvo negro ó negro agrisado, y su hidrato es blanco. Cuando se funde con cianuro potásico se reduce. Se disuelve fácilmente en el clórido hídrico. El ácido nítrico le transforma en óxido estáñico insoluble en un esceso de ácido.

1 Guando se trata de operar con esactitud, es preciso para impedir que el gas lleve consigo humedad al tubo, hacerle pasar primero por otro mas largo lleno de algodon ó de lana. V. la lamina relativa al aparato de Marsh parrafo 93, *d*, 8).

2. Las sales estañosas son incoloras: calentándolas se descomponen: las neutras solubles enrojecen el tornasol: tratadas por agua la mayoría se descomponen en sal ácida soluble y sal básica insoluble, pero añadiendo cloruro hídrico se vuelve trasparente el líquido.

3. *El sulfido hídrico* precipita de las soluciones neutras y ácidas, pero no, ó á lo menos incompletamente, de las alcalinas, sulfuro estañoso (SnS) pardo obscuro. Este sulfuro es soluble en la potasa, en los sulfuros alcalinos, especialmente si estan polisulfurados, y en el cloruro hídrico hirviendo: el ácido nítrico hirviendo le transforma en óxido estáñico insoluble.

4. *El sulfuro amónico* produce al mismo precipitado de sulfuro estañoso que se disuelve muy difícilmente en un esceso del precipitante: pero si el sulfuro amónico es amarillo, es decir, si contiene un esceso de azufre ó si se le añade un poco de azufre en polvo fino, se disuelve con facilidad. Los ácidos producen en una solucion hecha en este sulfuro amónico un precipitado de sulfido estañoso (SnS_2) mezclado con azufre.

5. La *potasa*, *el amoniaco* y sus carbonatos determinan un voluminoso precipitado blanco de hidrato estañoso (SnO, HO) soluble en un esceso de potasa, insoluble en un esceso de los otros precipitantes. Calentando esta solucion potásica concentrada, el óxido estañoso que contenia se trasforma en óxido estáñico que queda en disolucion y en estaño metálico que se precipita en copos pardos.

6. El *cloruro áurico* produce en las soluciones de cloruro estañoso ó de las sales estañosas en general un precipitado ó un color debido á la púrpura de Cassio, pero antes se debe añadir un poco de ácido nítrico sin calentarlo. (V. § 94, *a*, 7.)

7. Echando en una solucion de cloruro, ó de una sal estañosa, un esceso de una solucion de *cloruro mercúrico* se forma un precipitado blanco de *cloruro mercurioso*, proveniente de que las sales estañosas quitan al cloruro mercúrico la mitad del cloro.

8. Si se mezcla una de las combinaciones del óxido estañoso *con sosa y un poco de borax, ó mejor con una mezcla de partes iguales de una y de cianuro potásico*, y se calienta sobre un carbon á la llama interior del soplete, se obtiene un glóbulo metálico de estaño, pero sin formarse *de baño circular*. Para reconocer mejor el estaño, se tritura en agua juntamente con el carbon que le rodea, en un mortero, cuidando de comprimirlo fuertemente; y se lava despues á fin de separar el carbon que tiene mezclado.

c. Óxido estañico. SnO_2.

1. Este óxido se nos presenta bajo dos distintas modificaciones segun su diverso modo de obrar en presencia de los disolventes. Cuando se le precipita por un álcali de su disolucion en los ácidos, se redisuelve con la misma facilidad en la potasa cáustica que en los ácidos: al paso que si se le prepara oxidando el estaño por el ácido nítrico, ó se calienta hasta el rojo el óxido precipitado de su disolucion por una base, es esteramente insoluble en una y otro de estos reactivos. Fundiendo el óxido estánico insoluble con la sosa se le hace pasar á su modificacion soluble.

2. Las disoluciones de óxido estánico se descomponen al calor rojo: son incoloras y enrojecen el tornasol.

3. *El sulfido hídrico* precipita de las soluciones ácidas y neutras, especial-

mente con auxilio del calórico, súlfido estáñico (Sn_2S) amarillo: no precipita las soluciones alcalinas. El súlfido estáñico se disuelve difícilmente en el amoniaco puro y carbonatado; pero fácilmente en la potasa y en los sulfuros alcalinos, como tambien en el clórido hídrico concentrado é hirviendo: el ácido nítrico le transforma en óxido estáñico insoluble. Haciendo detonar el súlfido estáñico con nitrato sódico se obtiene una mezcla de sulfato y de estañato sódico. Si se hierve la solucion de súlfido estáñico en la potasa con óxido cúprico, se forma sulfuro cúprico que se precipita, y óxido estáñico que queda en disolucion en el líquido alcalino.

4. *El súlfuro amónico* produce tambien un precipitado de súlfido estáñico que se disuelve con facilidad en un esceso del precipitante. Los ácidos precipitan de esta solucion súlfido estáñico sin alteracion.

5. *La potasa y el amoniaco, como tambien sus carbonatos*, forman un precipitado blanco de hidrato estáñico (SnO_2, HO) muy soluble en la potasa, no tanto en el amoniaco y aun menos en los carbonatos alcalinos.

6. Cuando las soluciones de clórido ó de óxido estáñico no contienen ácido nítrico libre, *el cinc metálico* precipita de ellas estaño metálico en forma de escamitas grises ó de una masa esponjosa: pero si contienen ácido nítrico, solo se deposita hidrato blanco ó una mezcla agrisada de metal y de hidrato.

7. Los compuestos estáñicos se conducen *al soplete* del mismo modo absolutamente que las sales estañosas.

d. Acido arsenioso. AsO_3.

1. El ácido arsenioso se nos presenta principalmente en forma de una masa trasparente y vítrea, ó blanca y opaca como la porcelana. Triturándole se reduce á un polvo blanco, pesado; si se calienta se volatiliza en forma de vapores blancos é inodoros; es poco soluble en agua fria; lo es mas en la caliente y se disuelve con facilidad en el clórido hídrico y en la potasa.

2. Los arsenitos se descomponen casi todos al calor rojo convirtiendose en arsenito fijo y en arsénico que se volatiliza. No hay mas arsenitos solubles en agua que los alcalinos. Los que son insolubles se disuelven en el clórido hídrico, ó por lo menos los descompone.

3. *El súlfido hídrico* precipita lenta é incompletamente las soluciones de ácido arsenioso y de los arsenitos néutros, pero lo verifica instantáneamente y en totalidad cuando tienen un ácido libre: no precipita las soluciones alcalinas. El precipitado amarillo es súlfido arsenioso (AsS_3), que se disuelve rápida y completamente en los álcalis puros, carbonatados ó bicarbonatados, y en los súlfuros alcalinos: puede decirse que no es soluble en el ácido clorídico: el ácido nítrico hirviendo le descompone y le disuelve fácilmente: detonándole con sosa y nitrato sódico se obtiene arseniato y sulfato del álcali empleado. Hirviendo una solucion alcalina de súlfido arsenioso con óxido cúprico, se forma sulfuro cúprico y arseniato alcalino. Si se hierve esta misma solucion con óxido bismútico puro, carbonatado, ó en forma de nitrato básico, se forma sulfuro bismútico y arsenito alcalino. Mezclando el súlfido arsenioso con tres ó cuatro partes de sosa y un poco de agua y estendiendo esta masa pastosa sobre unos fragmentitos de vidrio, desecándola bien y elevándola rápidamente al calor rojo en un tubo de vidrio por el que se hace atravesar una corriente de hidrógeno seco; si la temperatura es bastante eleva-

da, se reduce el arsénico y se libra de la combinacion en que estaba fijo: resultando entonces parte de él en forma de espejo metálico que se deposita en el tubo de vidrio, mientras que la otra es arrastrada por el gas que lo tiene en suspension, y si se enciende da á la llama una tinta azulada y produce manchas arsenicales sobre la cápsula de porcelana que se espone á la llama. Generalmente se cree que por este procedimiento resulta hidrógeno arseniado: pero no es así; porque aunque se obtienen espejos arsenicales calentando hasta el rojo un punto cualquiera del tubo, en la parte anterior al punto calentado, es debido absolutamente este fenómeno á que se transforman las partículas de arsénico que estan en suspension por el gas, en vapor arsenical que se condensa en las partes frias del tubo. Fácilmente nos convenceremos de que esto es así, haciendo pasar por agua el gas cargado de partículas arsenicales y despues por un tubo lleno de algodon ó de lana mojados: en cuyo caso veremos que solo se desprende del tubo hidrógeno, quedando todo el arsénico en el agua y el algodon en forma de polvo negro.

Fundiendo juntos dos equivalentes de súlfido arsenioso y cuatro de sosa, se forman primeramente sulfo-arsenito y arsenito sódicos: calentada esta mezcla en una corriente de hidrógeno, se reduce primero el ácido arsenioso solo, produciendo arsénico metálico: y el súlfido no se reduce hasta despues y bajo la influencia de una temperatura mas alta. Aunque estos medios de reduccion se realizan muy precisos, es sin embargo cierto que no alcanza á distinguir el arsénico del antimonio (V. §. 95, *a*, 3). He aquí el aparato que se usa para esta reduccion: (fig. 7); *a* es el frasco de donde se desprende el gas; *b* un tubo lleno de cloruro cálcico: *c* el tubo en que se colocan, en el punto *d*, los fragmentos de vidrio con la mezcla. Cuando el aparato está completamente lleno de gas hidrógeno puro se calienta primero con mucha suavidad para desalojar la humedad que pueda contener todavia: despues se calienta de pronto con el soplete para impedir que se sublime sulfido arsenioso sin descomponerse. Operando de este modo, como á formarse el espejo metálico en *c*. En el párrafo 10 de este artículo espondremos un nuevo método para la estraccion del arsénico metálico de sus sólidos arsenicales, mas sencillo que el que acabamos de esponer y que reune ademas la gran ventaja de impedir que se oxidado el arsénico con el antimonio.

Fig. 7

1. *El sulfuro arsénico* produce tambien sulfo-arsenioso, que no se precipita cuando los líquidos estan neutros ó alcalinos, quedando en disolucion en forma de sulfo-arsenito sódico: pero añadiendo ácido se precipita instantáneamente el precipitado.

5. *El nitrato argéntico* produce en las soluciones neutras de los arsenitos, y

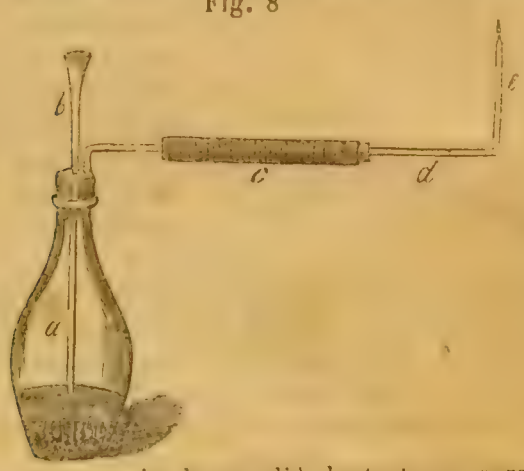
el nitrato argentico amónico en las soluciones de ácido arsenioso ó de los arsenitos, cuando contienen un ácido libre, un precipitado amarillo de arsenito argéntico ($2AgO, AsO_3$) soluble en el ácido nítrico diluido, y en el amoniaco.

6. *El sulfato cúprico y el sulfato cúprico amónico* producen en iguales circunstancias que las sales argénticas, precipitados de color verde amarillento de arsenito cúprico ($2CuO, AsO_3$).

7. Cuando se disuelve ácido arsenioso en un esceso de *potasa cáustica*, ó cuando se echa en la solucion de un arsenito de base de álcali, potasa cáustica, y se hierve con un polvo de una solucion de *sulfato cúprico*, se obtiene un precipitado rojo de óxido cuproso y queda en el líquido arseniato potásico. Teniendo la precaucion de no emplear demasiado sulfato cúprico, es sumamente sensible esta reaccion. Cuando no es posible ver por transmision el color rojo del óxido cuproso, basta mirar en sentido vertical en el tubo para percibirle aun cuando solo haya muy ligeros indicios de él. Por importante que sea esta reaccion para confirmar la presencia del ácido arsenioso, y mas aun para distinguirle del ácido arsénico, es claro que jamas deberemos de concluir de ella sola la presencia del arsénico, pues que en las mismas condiciones hay otras muchas sustancias, como por ejemplo el azúcar de uvas, que producen el mismo precipitado rojo de óxido cuproso.

8. Mezclando en un frasco apropósito para desprender gases una solucion neutra ó ácida de ácido arsenioso ó de una de sus combinaciones con cinc, agua y ácido sulfúrico se obtiene arseniuro hídrico ($As H_3$), operando absolutamente del mismo modo que para la obtencion del hidrógeno antimoniado (V. §. 93. *a*. 7) Esta propiedad del arsénico nos suministra un reactivo sumamente sensible para descubrirle y un procedimiento muy útil para aislarle. El que debemos practicar para conseguir cualquiera de estos dos objetos es el mismo que hemos dicho respecto del antimónio (pág. 78). Ponemos aqui el modelo del aparato empleado para que se comprenda con toda claridad (fig. 8): *a*, frasco de donde se desprende el gas y en el que

Fig. 8



se ponen los pedazos de cinc con el agua: *b* tubo de embudo por donde se echa primero ácido sulfúrico y despues el líquido en que se quiere descubrir la presencia del arsénico; *c* es un tubo de vidrio lleno de algodon ó de lana cardada, bien floja, ó mejor de pedazos de cloruro cálcico fundido, con el que está unido por medio de un corcho el tubo encorvado *d* que está estirado teniendo una punta abierta en *e*. Luego que se ha desprendido bastante gas para poder calcular que no queda aire atmosférico en el aparato, se enciende el gas en *e*, teniendo la precaucion de envolver previamente el frasco *a* en una servilleta para evitar el daño que pudieran hacer los cascos si llegase á estallar. Antes de empezar el ensayo debemos asegurarnos de que el cinc y el ácido sulfúrico empleados no contienen arsénico; para lo cual se pone una capsulita de porcelana sobre la llama de modo que esta se

estremia por un punto cualquiera de su superficie. También se puede obtener el mismo efecto enrojeciendo la parte media del tubo *d*, e. poniendolo temible; si no se obtiene indicio de arsénico ni en la cápsula ni en el tubo, es una prueba de que los reactivos son puros. Entonces se vierte con toda seguridad el líquido que hay que examinar por el tubo embudado en el frasco donde se ha de desprender el gas. En caso de que contenga arsénico, se desprende juntamente con el hidrógeno por el tubo *e*, hidrógeno arseniado que da inmediatamente á la llama color azul, lo cual proviene de que el arsénico reducido está enrojecido en su interior; al mismo tiempo sale de la llama un humo blanco de ácido arsenioso que se adhiere á los cuerpos frios. Si entonces colocamos una cápsula de porcelana en la llama, todo el arsénico reducido y que no se ha oxidado se adhiere á ella en forma de manchas negras, del mismo modo absolutamente que el antimonio (V. (§ 92, a, 7). Las manchas que produce el arsénico se diferencian de las del antimonio en que son de un negro mas pardo, y muy brillantes, mientras que las del antimonio son enteramente negras y mates. Calentando hasta el calor rojo la parte media del brazo mayor del tubo *d*, se obtiene en la parte fria del tubo una mancha plana metálica que es mas oscura y de un blanco no tan argentino como la que produce el antimonio en iguales circunstancias, y de la que además se distingue por el olor de ajos que exala, cuando cortando el tubo en cuyo interior está se la calienta en contacto del aire.

Si se han producido manchas en la cápsula de porcelana, y por consiguiente hay motivo de sospechar la presencia del arsénico, es preciso averiguar con seguridad si son debidas al arsénico y no al antimonio. Para esto el olor que acabamos de indicar no basta por sí solo para alejar todo escrúpulo de duda, debiendo operar por uno de los dos métodos que vamos á esponer.

a. Se enrojece la parte media del tubo por donde pasa el gas, por cuyo medio obtenemos un espejo metálico que se debe procurar sea lo mas grande posible. Se hace pasar despues por el tubo una corriente muy lenta de sólido hídrico, sustituyendo al mismo tiempo con la lámpara de alcool la placa metálica en sentido inverso á la corriente del gas. Si la placa no está compuesta mas que de arsénico, y este es el caso, resulta sólido arsenioso amarillo cuando está formada solo de antimonio, se obtiene sólido antimonioso naranjado ó negro; y en el caso de que esté compuesta de una mezcla de los dos metales, se obtienen los dos sulfuros uno al lado de otro, de modo que siendo mas sólido el sólido arsenioso está siempre antes que el sólido antimonioso que lo es mucho menos. No data de muy antiguo esta idea de transformar el arsénico y el antimonio en sulfuros, como el medio mas seguro de distinguir entre sí estos dos metales, el bien la diferencia de color y volatilidad de dichos sulfuros no es suficientemente grande para que no pueda temerse algun error, como lo ha demostrado la esperiencia. Pero es sensible á su vez esta prueba ofrece la mayor seguridad, haciendo pasar una corriente de cloruro hídrico seco y en frio por el tubo que contenga la mezcla de ambos sulfuros ó bien cualquiera de ellos. Si solo hay sulfuro arsenioso, no hay alteracion alguna, por mucho que dure el tratamiento por el gas; por el contrario, si solamente existe antimonio, todo desaparece como hemos dicho anteriormente. Finalmente, si es una mezcla de los dos sulfuros, el primero quedará intacto y el segundo desaparecerá inmediatamente. Si solo conviene hacerlos pasar por el tubo un poco de tiempo, el sulfuro arsenioso se disuelve, lo

cual permite separarle facilmente del azufre que puede haberse sublimado con él.

Cuando se ve que todas estas diversas reacciones estan conformes entre si, no puede quedarnos la menor duda de la presencia del arsénico.

b. Se baja horizontalmente el brazo *c*, se enciende el gas y se hace que se queme dentro de un baloncito de vidrio de cabida de unos 384 gramos de agua, que se tiene tendido dentro de un vaso para precipitados lleno de agua fria, volteandole en todos sentidos sin cesar para que no se caliente. Pasado algun tiempo y cuando se ha consumido todo el oxígeno del frasco, lo cual se conoce en que la llama arde debilmente, se reemplaza el balon con otro, continuando de la misma manera hasta llenar muchos. En estos balones puede encontrarse ácido arsenioso, óxido antimónico ó una mezcla de los dos: en el primer caso el baño blanco de que se cubren debe disolverse enteramente en agua caliente, cuya solucion se ensayará por los reactivos convenientes: en el segundo no se disuelve nada, como tampoco en el tercero, es decir, cuando hay una cantidad suficiente de óxido antimónico, porque en este caso se forma arsenito antimónico insoluble. La presencia del arsénico en esta mezcla se patentiza disolviendo un poco en una solucion diluida de potasa cáustica, en la cual se echa súlfido hídrico y despues un esceso de bicarbonato amónico. Por este medio se precipita todo el antimonio en forma de súlfido, mientras que el súlfido arsenioso permanece disuelto en el esceso de bicarbonato amónico, de donde se precipita añadiendo clórido hídrico hasta que el líquido esté ácido.

Marsh fué el primero que indicó el modo de descubrir el arsénico por medio del hidrógeno arseniado.

9. Cuando se mezcla ácido arsenioso *con sosa y carbon*, y despues de bien seca la mezcla se introduce en un tubo de vidrio igualmente seco, estirado en punta por una estremidad, si se calienta hasta el calor rojo á la lámpara de alcool empezando por el estremo abierto y corriendo la llama hácia la punta, se oxida el carbon á espensas del arsénico, el cual quedando en libertad, se volatiliza y va á condensarse formando un espejo metálico mas ó menos negro y muy brillante en el tubo por la parte superior del punto calentado, y de donde se le puede llevar mas allá calentándole. En este caso se desprende en contacto del aire el olor de ajos que le caracteriza.

Para reducir el ácido arsenioso libre, se usa en vez de la mezcla de sosa con carbon, un simple pedazo de carbon, operando del modo siguiente. Se coloca el ácido arsenioso en la parte adelgazada del tubo, y se hace resbalar hasta llegar á él un fragmentito de carbon que se calienta hasta el rojo antes de volatilizar el ácido arsenioso. Este procedimiento tiene la ventaja de ensuciar menos el tubo que cuando se emplea la mezcla de sosa y carbon.

Si se trata con la sosa y el carbon una sal en que se sospeche la existencia del arsénico y no resulta espejo metálico, no por esto se deberá concluir que no hay tal metal. Es necesario asegurarse préviamente de si la sal sospechosa es capaz de abandonar su arsénico por este tratamiento; porque no todas las combinaciones del ácido arsenioso producen asi espejos bien perceptibles, como sucede principalmente en los arsenitos de ciertos metales pesados, por ejemplo el hierro.

10. Fundiendo los arsenitos, el ácido arsenioso ó el súlfido arsenioso con una mezcla de partes iguales de sosa bien seca y cianuro potásico, se obtiene siempre, sea cualquiera la naturaleza de las bases con que esté unido el ácido arsenio-

se, todo el arsénico colocado, y muchas veces también los metales con que se hallaba combinado, porque todo su oxígeno se dirige sobre parte del cianuro potásico convirtiéndole en cianato. Cuando se reduce el sulfúro potásico se forma sulfo-cianuro potásico.

Se evita la combustion arsenical perfectamente seca, como hemos dicho en otro lugar, en la boca lateral de un tubito de vidrio, y se cubre con seis veces su volumen de la mezcla igualmente bien seca. La boca no debe pasarse mas que hasta la mitad á poco mas, porque de otra manera el cianuro potásico sube fácilmente por el tubo. Para esta reduccion usamos la lámpara de alcohol, con la que se debe calentar por bastante tiempo, por que con frecuencia se tardan algunos instantes en sublimarse todo el arsénico. Los espejos que resultan por este medio son sumamente lúcidos. Se pueden obtener fácilmente con todas las aleaciones cuyas bases no pasan al estado de vapores mientras el calórico á que lo efectuan abandonando la mayor parte del arsénico que contienen. Este método de reducir las combinaciones arsenicales por el cianuro potásico merece recomendarse, porque permite hacer sobre cantidades pequeñísimas de arsénico, y da resultados seguros y productos enteramente puros.

Es del primer momento para saber el arsénico potásico de su súlfido, y aventaja en sencillez y precision á todas las noticias propuestas hasta el dia con este objeto.

Calentando la mezcla en una corriente de ácido carbónico seco se aumenta sobremanera la sensibilidad del método de reduccion del arsénico por el cianuro potásico. Los aparatos que se emplean al intento están representados en las figuras 9 y 10.

Fig. 9

A es un gran matraz para desprender ácido carbónico; el cual se llena hasta su mitad de agua y de carbonato de cal comun ó de mármol, pero no de creta porque esta no suministra una corriente constante de gas. En uno de los agugeros del tapon se coloca un tubo embudado *a* que llega casi hasta el fondo del balon: en el otro se adapta un tubo de doble curvatura *b* que conduce el gas al balon *B* donde se deseca mediante la accion del ácido sulfúrico concentrado que se ha vertido en él. El tubo *c* conduce el ácido carbónico al tubo de reduccion *C* que está representado en la figura 10 del tercio de su tamaño.

Fig. 10

Luego que está montado el aparato, se tritura en un mortero el súlfido arsenical ó el arsenito que se quiere reducir, y que se debe haber desecado bien antes, con 12 partes de una mezcla hecha con tres partes de sosa y dos de cianuro potásico. Se pone un poco de esta mezcla en polvo en una tira de papel fuerte que se

abarquilla formando un canalito y se introduce por el tubo de reduccion hasta el punto *e* en el que se vacia la mezcla volviendo hácia abajo el canalito por cuyo medio cae la mezcla entre *d* y *e* sin tocar en ningun otro punto del tubo. Despues de lleno este, se le adapta al aparato de donde ha de desprenderse el gas, en el que se hecha clórido hídrico en cantidad suficiente para desprender una corriente regular de ácido carbónico: se hace secar la mezcla con cuidado, calentando suavemente el tubo en toda su longitud con una lámpara de alcool. Cuando ya no se perciben indicios de agua en el tubo, y la corriente de ácido carbónico se ha amortiguado en términos que las burbujas que se desprenden del ácido sulfúrico se suceden con algunos segundos de intérvalo, se enrojece la parte *g* con una lámpara de alcool: hecho lo cual se calienta la mezcla con otra lámpara tambien de alcool, pero de mas potencia, caminando de *d* á *e* hasta desalojar todo el arsénico, el cual va á sublimarse en *h*: por el punto *i* solo se desprende una pequeñísima porcion de él, pero que basta no obstante para dar olor de ajos bien pronunciado. Por último se va adelantando lentamente la segunda lámpara hasta *g*, para que pase al punto *h* todo el arsénico que pudiera haberse fijado en la parte ancha del tubo. En seguida se funde la punta de este y se calienta el arsénico sublimado en *i* para que se reuna tambien en *h*, donde forma un magnífico espejo metálico. Por este método se puede obtener un espejo bien limpio de arsénico metálico, con solo un diezmilígramo de súlfido arsenioso. El súlfido antimonioso y las combinaciones antimónicas no dan generalmente espejo metálico por este procedimiento.

11. Cuando al ácido arsenioso, ya sólido, ya en disolucion, se añade un poco de *ácido acético* y despues *un esceso de potasa*, si se evapora la mezcla hasta sequedad y se calienta hasta el calor rojo el resíduo en un tubito, se forma alcarsina (óxido cacodílico $C_4 H_6 As + O$) fácil de reconocer por su olor tan característico como temible.

Esta reaccion nos facilita el medio de reconocer la naturaleza del espejo metálico que se obtiene en el aparato de Marsh. Para ello se hierve con agua aireada hasta disolverle: se añade ácido acético y un esceso de potasa, se evapora hasta sequedad: se enrojece el resíduo en un tubo y se procede del modo que acabamos de decir antes. La disolucion de los espejos arsenicales en el agua es operacion escesivamente larga.

12. Esponiendo el ácido arsenioso ó una de sus combinaciones *sobre carbon á la llama interior del soplete* se exala un olor de ajos muy pronunciado, especialmente si se ha añadido un poco de sosa, el cual procede de la reduccion y reoxidacion del arsénico, y es tan sensible que puede servir para descubrir indicios de él. A pesar de esto, no deja de inducir á graves errores esta reaccion, lo mismo que todas las que se fundan en los olores. El olor de ajos ni es peculiar de los vapores de ácido arsenioso ni de los del arsénico: sino que probablemente es debido á un grado inferior de oxidacion del arsénico, y se produce siempre que se calienta este en contacto del aire.

c. Acido arsónico. AsO_5

1. El ácido arsénico es una masa trasparente é incolora como el agua, ó blanca que en contacto del aire se liquida poco á poco, y se disuelve lentamente en el agua. Al rojo incipiente se funde sin decomponerse: si la temperatura se eleva, se descompone en oxígeno y ácido arsénico que se volatiliza.

2. La mayor parte de los arseniatos son insolubles en agua. Entre los neutros solo los alcalinos son solubles. Casi todos los arseniatos neutros y básicos pierden todo el calor rojo se descomponen; pero los arseniatos ácidos expuestos á esta temperatura pierden su exceso de ácido que se descompone en oxígeno y ácido arsenioso.

3. *El sulfido hídrico* los precipita sus soluciones alcalinas y neutras; pero produce en las soluciones ácidas un precipitado amarillo de sulfido arsénico (AsS_3) que por poco diluidas que estén tarda en formarse mucho tiempo, por ejemplo 24 horas. El calórico facilita su formacion. El sulfido arsénico se comporta absolutamente del mismo modo que el arsenioso en presencia de los diversos disolventes y agentes de descomposicion que hemos enumerado al tratar de este último. Si en una solucion de ácido arsénico libre ó combinado se echa ácido sulfuroso, se le hace pasar rápidamente con exceso del calórico al estado de ácido arsenioso, hasta que á la solucion hervida de antemano para desalojar el ácido sulfuroso, se añade sulfido hídrico, y en ocasiones un ácido, para precipitar instantáneamente todo el arsénico en forma de sulfido arsenioso.

4. El *sulfuro amónico* transforma el ácido arsénico en sus soluciones neutras y alcalinas en sulfido arsénico que queda en disolucion en forma de sulfo-arseniato amónico; añadiendo un ácido se destruye esta combinacion y se precipita sulfido arsénico. Esta transformacion es mas rápida por este medio, que lo que es operada en las soluciones acidas, por el sulfido hídrico. El calórico acelera considerablemente la formacion de este precipitado.

5. El *nitrato argéntico*, como tambien el *nitrato argéntico-amónico* producen en las mismas circunstancias que hemos dicho respecto del ácido arsenioso un precipitado muy característico de arseniato argéntico ($3AgO, AsO_5$) de color rojo pardo, soluble en el ácido nítrico diluido y tambien en el amoniaco.

6. El *sulfato cúprico* lo mismo que el sulfato cúprico-amónico produce en iguales circunstancias que las mencionadas al tratar del ácido arsenioso un precipitado azul verdoso de arseniato cúprico ($2CuO, HO, AsO_5$).

7. Los arseniatos *presentan los mismos caractéres que el ácido arsenioso, cuando se tratan por el hidrógeno, por la sosa mezclada con carbon, por el cianuro potásico y por el soplete.*

Comparaciones y observaciones. Para separar y reconocer con seguridad los ácidos pertenecientes á la segunda division del tercer grupo, se presentan algunas dificultades, especialmente respecto del estaño. Cuando este metal se halla en estado de protóxido es facil reconocerle, la reaccion del cloruro mercúrico, y la del cloruro aurícico lo dan á conocer al momento aun cuando esté mezclado con otros muchos óxidos. Por la via húmeda se puede separar bastante completamente el óxido estáñico del potasiaco, por medio de una solucion hirviendo de cremor de tártaro, ó bien con una solucion de ácido tártrico; pero este procedimiento no da un resultado satisfactorio cuando el óxido estáñico está bajo la forma de la variedad bitrastálica que se obtiene tratando el estaño con el ácido nítrico. Para darle esta forma, en el caso en que no se trate de una aleacion, es necesario efectuar la reduccion del estaño por la via húmeda por medio del cinc, teniendo el mayor cuidado de que no haya ácido nítrico en la solucion; á fin de que

la via seca con el cianuro potásico. Segun M. H. Rose, el antimonio se separa bastante bien del estaño fundiendo el óxido de estos dos metales con ocho ó nueve veces su peso de sosa cáustica en un crisol de plata. El producto de la calcinacion se disuelve en suficiente cantidad de agua, se añade alcool en cantidad de un tercio del volumen del agua empleada, y se filtra la mezcla al cabo de 24 horas: el estañato sódico queda en disolucion y el antimoniato de la misma base se encuentra en su totalidad en el filtro. Mas adelante diremos la modificacion que debe sufrir este procedimiento cuando intervengan súlfuros metálicos.

No se debe dar como demostrada la existencia del óxido estáñico sino despues de haberle transformado á la llama de reduccion del soplete en un glóbulo metálico facil de distinguir del antimonio metalico por su maleabilidad. Esta reduccion se verifica con gran facilidad mediante una mezcla de partes iguales de cianuro potásico y de sosa. Unicamente se debe tener la precaucion de que el óxido estáñico no contenga el menor indicio de ácido nítrico, lo cual produciria una violenta esplosion.

Para convencerse de que el glóbulo metálico maleable obtenido por este medio es estaño, se debe hervir con un poco de clórido hídrico concentrado, y ensayar la solucion resultante por el cloruro mercúrico, despues de diluirla en agua, segun dejamos indicado § 95, *b*, 7.

Los óxidos estáñico y antimónico, bien esten juntos ó aislados, se distinguen al soplete por el baño tan característico que produce el último, y el estaño por el boton metálico maleable que queda despues de volatilizarse todo el antimonio. A pesar de esto hemos visto esperimentalmente que los principiantes no siempre consiguen reconocer estos dos óxidos cuando estan mezclados. El antimonio se descubre por el color de su súlfido y por la descomposicion de su clórido en presencia del agua. El color del súlfido es un caracter incierto cuando el súlfido antimonioso está mezclado con gran cantidad del arsenioso. En este caso se pueden calcinar los súlfidos mezclados para volatilizar el súlfido arsenioso: despues se disuelve el residuo en el clórido hídrico y se trata de nuevo la solucion por el súlfido hídrico.

Generalmente hablando no se puede decir que es dificil descubrir el arsénico, especialmente si para evitar todo motivo de error, nos limitamos á observar únicamente, pero sin deducir consecuencia alguna, las reacciones secundarias, tales como el olor que desprende cuando se calienta sobre un carbon en contacto del aire. Tratando de descubrir el arsénico, se debe llevar por norma el no admitir su existencia sino en el caso de que esten perfectamente conformes las diversas reacciones que hemos indicado, y principalmente si se llega á obtener el arsénico en estado metálico.

Se le puede separar completamente del estaño y del antimonio haciendo detonar los súlfidos de los tres metales con nitrato y carbonato sódico y tratando despues el producto de la reaccion con agua fria y un poco de alcool. Por este medio todo el arsénico queda en disolucion en forma de arseniato alcalino, al paso que se precipitan el óxido estáñico y el antimoniato sódico. Tratando este precipitado por una disolucion concentrada de sosa cáustica se disuelve el óxido estáñico sin tocar al antimoniato sódico. Para que la separacion sea completa es indispensable añadir á la mezcla un poco de alcool, el cual impide la descomposicion del antimoniato sódico.

Todo lo que hemos dicho arriba prueba bien el cuidado que debemos poner en no confundir el espejo metálico del antimonio con el del arsénico, cuando empleamos el aparato de Marsh para descubrir este último metal. Además de todos los procedimientos que hemos mencionado para diferenciar el arsénico del antimonio, vamos á indicar otro que es aplicable principalmente al caso en que no estén reunidos estos dos metales. Cuando se calienta en una corriente de hidrógeno el espejo metálico que se forma en el tubo del aparato de Marsh, mas allá del punto calentado, el arsénico se volatiliza fácilmente sin fundirse antes, produciendo olor de ajos; al paso que el antimonio se funde primero, se volatiliza con mas dificultad y no exala olor alguno.

Por medio del bicarbonato sódico se puede separar con bastante exactitud el arsénico del antimonio, y por consiguiente descubrir también su existencia. Se funda esta reaccion en la insolubilidad del súlfido antimonioso en el bicarbonato sódico, el cual disuelve muy fácilmente el súlfido arsenioso. Sin embargo este método no ofrece una completa seguridad sino en el caso de que nos hayamos asegurado de que el súlfido antimonioso no está mezclado ni con súlfido arsenioso ni con azufre, y de que la cantidad de arsénico contenido en la mezcla no es sumamente pequeña; aplicado en otras circunstancias puede dar lugar á equivocaciones.

Cuando se reducen los arseniatos á los arseniatos por la mezcla de sosa y de carbon, ó de nitrato potásico y sosa, la presencia del antimonio no puede ser motivo de error.

El nitrato argéntico nos da el medio mas fácil de descubrir en su solucion nítrica los ácidos arsenioso y arsénico. En caso de que el líquido contenga otras sustancias que se opongan á verificar el ensayo directamente, se debe precipitar todo por el súlfido hídrico; disolver los súlfuros en la potasa cáustica y hervir después la solucion con óxido bismútico puro, su carbonato ó su nitrato básico. En seguida se filtra para separar el súlfido bismútico formado, y se ensaya parte del líquido como hemos dicho en el § 35, d, 7, por medio del sulfato cúprico á fin de descubrir el ácido arsenioso. Otra parte se neutraliza con el ácido nítrico y se ensaya con el nitrato argéntico para reconocer si hay ácido arsénico.

E. Ácidos de los Grupos.

§ 38.

Los reactivos que empleamos para descubrir los ácidos se dividen como los que nos sirven para investigar las bases en *reactivos generales* que nos dan el medio de formar los grupos, y en *reactivos especiales* que señalan la presencia de cada ácido en particular. Tanto la determinacion de los grupos como la demarcacion de sus límites no pueden practicarse con precision; siendo acerbo mas difícil en los ácidos que en las bases.

Todos los ácidos se refieren á dos grandes divisiones, los *ácidos inorgánicos* y los *ácidos orgánicos*, divisiones difíciles de caracterizar exactamente. El carácter á que principalmente nos atendremos se funda en el modo de conducirse los ácidos cuando se esponen á una temperatura elevada. Como consecuencia de este principio llamaremos *ácidos orgánicos* á todos aquellos cuyas sales, principalmente las de base de álcalis ó de tierras alcalinas, se descomponen al calor rojo ennegreciendo carbon. Este carácter se puede apreciar con toda facilidad que al

momento da á conocer á que division deberemos referir el ácido de que nos ocupamos. Las sales de ácidos orgánicos de base de álcalis ó de tierras alcalinas pasan al estado de carbonatos cuando se calientan hasta el rojo.

Acidos inorgánicos.

Primer grupo.

Ácidos que se precipitan de sus soluciones néutras por el cloruro barítico. Ácidos arsenioso, arsénico, crómico, sulfúrico, fosfórico, bórico, oxálico, fluorídrico, carbónico y silícico.

Para facilitar su estudio haremos cuatro divisiones de este grupo.

1.ª Ácidos que en su solucion ácida se descomponen por el súlfido hídrico, y que ya deben haberse descubierto al buscar las bases: *ácidos arsenioso, arsénico y crómico.*

2.ª Ácidos no descomponibles en su solucion ácida por el súlfido hídrico y cuyas sales baríticas son insolubles en el clórido hídrico. En esta division solo se halla el *acido sulfúrico.*

3.ª Ácidos no descomponibles en su solucion ácida por el súlfido hídrico, y cuyas sales baríticas se disuelven sin descomponerse, á lo menos visiblemente, en el clórido hídrico, porque calentando ó concentrando su solucion en este reactivo no pueden aislarse y quedar á descubierto estos ácidos: *ácidos fosfórico, bórico, oxálico y fluorídrico.* Colocamos en este grupo el ácido oxálico, aunque pertenece á los ácidos orgánicos, porque descomponiendose sus sales al calor rojo sin carbonizarse, se podria deducir infundadamente la no existencia de un ácido orgánico.

4.ª Ácidos que no se precipitan de su solucion ácida por el súlfido hídrico, y cuyas sales baríticas se disuelven en el clórido hídrico descomponiendose y quedando su ácido en libertad: *ácidos carbónico y silícico.*

Primera division.

§. 97.

a. Ya hemos visto antes que los ácidos arsenioso y arsénico se descomponen por el súlfido hídrico en sus súlfidos correspondientes. Esta reaccion que podria ser causa de que se los tomase mas bien por bases que por ácidos es la que nos ha obligado á hablar de ellos al tratar de las bases (V. §. 95.)

b. Ácido crómico CrO_3.

1.º El ácido crómico se presenta en masas cristalinas de color de escarlata, ó en cristales aciculares bien determinados. Al calor rojo se descompone en óxido crómico y oxígeno. Es muy delicuescente al aire. Se disuelve en agua, y su solucion, que es de color rojo pardo oscuro, conserva este color aunque esté muy diluida.

2.º Todos los cromatos son rojos ó amarillos: la mayor parte de ellos son insolubles en agua: algunos se descomponen al calor rojo. Los de base de álcali resisten al fuego y se disuelven en agua. Las soluciones de los cromatos alcalinos néutros son amarillas: las de los cromatos ácidos rojas; cuyos colores conservan aun estando muy diluidas. El color amarillo de las soluciones de los cromatos néutros pasa á rojo echando en ellas un ácido mineral porque entonces se forma una sal ácida.

3. *El sulfido hídrico* reduce el ácido crómico libre y combinado, produciendo óxido crómico, ácido sulfúrico, agua y un sedimento de azufre. El calórico favorece esta descomposicion. Cuando la solucion no contiene un ácido libre, solo una parte del óxido crómico formado es la que se desoxida en el ácido sulfúrico que se origina al mismo tiempo que él, y se deposita un precipitado gris verdoso formado de hidrato crómico y de azufre. Si el líquido encierra un ácido libre, el precipitado que se produce es mucho mayor y tiene la forma de azufre casi puro. En uno y otro caso el líquido toma color verde porque se disuelve una sal de base de óxido crómico.

4. Hay algunos otros medios de hacer pasar el ácido crómico al estado de óxido. Se puede emplear con este objeto el *ácido sulfuroso*, ó bien calentarle con *ácido hídrico*, principalmente despues de añadirle alcool; entonces hay desprendimiento de cloruró etílico y de aldehida. Tambien podemos usar con el mismo fin el *zinc metálico*, ó por último calentar el ácido crómico con el *tártrico*, el *oxálico*, etc. Estas diferentes reacciones se caracterizan fácilmente en que el color rojo ó amarillo de la solucion pasa al verde característico de las sales crómicas.

5. *El cloruro bárrico* da un precipitado blanco amarillento de cromato bárrico (BaO, CrO_3) soluble en los ácidos nítrico y clorhídrico.

6. *El nitrato argéntico* produce un precipitado de color de púrpura oscuro de cromato argéntico (AgO, CrO_3) soluble en el ácido nítrico y en el amoniaco.

7. *El acetato plúmbico* origina un precipitado amarillo de cromato plúmbico (PbO, CrO_3) soluble en la potasa, y poco soluble en el ácido nítrico diluido. Calentándolo con amoniaco su color pasa á rojo.

8. Fundiendo los cromatos insolubles con *carbonato sódico y salitre*, y disolviendo el producto en agua se obtiene en el líquido todo el ácido crómico unido á los álcalis. Un esceso de ácido vuelve rojo el color amarillo de esta solucion. El precipitado insoluble en agua está formado de los óxidos ó de los carbonatos de los metales con quienes estaba combinado el ácido crómico.

Observaciones. Al investigar las bases ya se dijo haber descubierto el ácido crómico puesto que el súlfido hídrico le transforma en óxido crómico. El color de las soluciones de este ácido es por otra parte tan pronunciado, que nos ha parecido casi inútil enseñar otros medios para cerciorarse de su existencia. Cuando hay fundamento para suponer la presencia del ácido crómico en un líquido que á la vez contiene óxidos metálicos, se debe operar la reduccion del ácido crómico por medio del ácido sulfuroso ó con la mezcla de clórido hídrico y de alcool, pero no por el sulfido hídrico. Las sales de plomo y de plata caracterizan muy fácilmente este ácido en su solucion acuosa.

Segunda seccion.

§. 98.

a. Ácido sulfúrico SO_3.

1. El ácido sulfúrico anhidro es una masa fibrosa, cristalina, que humea fuertemente en contacto del aire. Su hidrato es un líquido trasparente, oleoso é incoloro. Uno y otro carbonizan las sustancias orgánicas; y se unen en todas proporciones con el agua desprendiendo calórico muy sensiblemente.

2. Casi todos los sulfatos son solubles en agua: los insolubles son por lo comun blancos; y los que se disuelven generalmente incoloros cuando están anhidros. Los sulfatos de los álcalis y de las tierras alcalinas no se descomponen al calor rojo.

3. *El cloruro barítico* produce en las soluciones de ácido sulfúrico y de los sulfatos por muy diluidas que estén, un precipitado muy dividido, blanco y pesado de sulfato barítico (BaO, SO_3) insoluble en los ácidos nítrico y clorídrico.

4. *El acetato plúmbico* da un precipitado blanco y pesado de sulfato plúmbico PbO, SO_3) poco soluble en el ácido nítrico diluido, y soluble en el clóride hídrico concentrado y caliente.

5. Fundiendo en union de los *carbonatos alcalinos* los sulfatos insolubles en agua y en los ácidos, se trasforman en carbonato y en sulfato del álcali empleado. El sulfato plúmbico tratado de este modo pasa al estado de óxido puro.

6. Fundiendo los sulfatos con una mezcla de *sosa y de carbon* en un alambre de platino á la llama interior del soplete, se reduce el ácido sulfúrico, y se forma sulfuro sódico fácil de reconocer por el olor de súlfido hídrico que desprende cuando se humedece con un ácido. Poniendo la sal tratada de esta manera sobre un papel empapado en una solucion plúmbica ó sobre una moneda nueva de plata, forma inmediatamente una mancha negra de súlfuro plúmbico ó argéntico.

Observaciones. El ácido sulfúrico se distingue con facilidad de casi todos los demas ácidos por la reaccion característica y sumamente sensible que ejerce sobre las sales baríticas. Debe tenerse cuidado de no confundir con el sulfato barítico los precipitados de cloruro y de nitrato barítico que se forman siempre que se echan las soluciones acuosas de estas sales en los líquidos que contienen mucho ácido nítrico ó clorídrico libres. Estos precipitados se distinguen bien del sulfato barítico porque se disuelven cuando se diluye con agua el líquido ácido.

Pudiera confundirse el ácido sulfúrico con el fluoridrato silícico por su accion sobre las sales baríticas: por cuya razon aunque este ácido no está comprendido dentro del círculo á que hemos limitado nuestras investigaciones, deberemos observar que cuando ocurra alguna lijera duda sobre la naturaleza de un precipitado barítico semejante, quedará resuelta prontamente tratándole al soplete con la mezcla de sosa y carbon (§ 98, 6.)

Tercera division.

§ 99.

a. Acido fosfórico. PO_5

Solo nos ocuparemos en este lugar del ácido fosfórico tribásico y sus sales, porque son los que mas frecuentemente tienen aplicacion en la farmacia. Respecto de los ácidos bibásico y unibásico nos limitaremos á decir que muchas de sus sales pasan al estado de fosfato tribásico calentandolas con los ácidos fuertes, principalmente con el sulfúrico concentrado: y todas sin escepcion esperimentan esta metamórfosis cuando se funden con carbonato sódico.

1. El hidrato del ácido fosfórico ordinario ($PO_5 + 3HO$) está en forma de cristales diáfanos, que espuestos al aire se convierten con rapidez en una solucion de

consistencia de jarabe y no efusion. Calentándole pierde uno ó dos atomos de agua transformandose por consiguiente en hidrato de ácido piro ó metafosfórico.

2. Los fosfatos de las bases fijas no se descomponen completamente cuando se calientan, pero segun el grado de calor á que se exponen pueden convertirse en piro ó metafosfato perdiendo uno ó dos equivalentes de agua básica. Entre estos sales, solo los fosfatos alcalinos en estado neutro son solubles en agua. Su solucion presenta reaccion alcalina.

3. *El cloruro baritico* produce en la solucion acuosa de los fosfatos neutros ó básicos un precipitado de fosfato baritico blanco ($2\,BaO, HO, PO_5$ ó bien $3\,BaO, PO_5$) soluble en los ácidos nítrico y clorídrico y poco soluble en el cloruro amónico (1)

4. *La solucion de yeso* origina en las soluciones neutras ó alcalinas un precipitado blanco de fosfato cálcico ($2CaO, HO, PO_5$ ó $3CaO, PO_5$) muy soluble en los ácidos incluso el acético.

5. *El cloruro ó el sulfato magnesico* produce en los líquidos neutros un precipitado blanco de fosfato magnésico ($2MgO, HO, PO_5$) que solo es sensible en las soluciones concentradas especialmente despues de calentadas. Pero si se echa en el líquido *amoniacal* (*ácido ó carbonatado*, se forma, aun en las soluciones muy diluidas, un precipitado blanco, cristalino, de fosfato amónico magnésico ($2MgO, NH_4O, PO_5$) que se sedimenta con facilidad en la vasija y que siempre considerable en el amoniaco y en el cloruro amónico se disuelve bien en los ácidos aun en el acético. El precipitado tarda por lo comun algun tiempo en formarse, y se facilita su formacion meneando el líquido. (§ 87, *d*, 1).

Las soluciones de las sales magnesianas producen al instante en las soluciones, aun muy diluidas, de los fosfatos de tres equivalentes de base fija, un precipitado de fosfato magnésico básico ($3\,MgO, PO_5$)

6. *El nitrato argéntico* da en la solucion de los fosfatos alcalinos neutros y básicos un precipitado de fosfato argéntico ($PO_5 + 3(AgO)$) de color amarillo claro. Si el líquido en que se ha formado el precipitado contenia un fosfato básico, se vuelve neutro; si contenia una sal neutra, se vuelve ácido, porque mientras el ácido nítrico roba al fosfórico tres equivalentes de óxido argéntico, solo recibe dos de ácido y uno de agua; pero como este último no le rebaja sus propiedades ácidas, es claro que la solucion quedará ácida.

7. *El acetato plúmbico* produce en las soluciones neutras ó alcalinas un precipitado blanco de fosfato plúmbico ($3PbO, PO_5$) soluble en el ácido nítrico y casi insoluble en el acético. El modo de comportarse con el calórico suministra un medio sencillo de descubrir el ácido fosfórico. Calentado sobre carbon á la llama interior del soplete no se reduce ó lo hace con gran dificultad: y la perla que produce, trasparente é incolora á la llama de oxidacion, pierde su trasparencia segun va cristalizando al enfriarse, y casi siempre viene á presentar una forma dodecaédrica bien terminada.

8. Si en un líquido que contenga ácido fosfórico bajo cualquier forma, y un ligero exceso de ácido nítrico ó clorídrico, se echa una gran cantidad de acetato plúmbico ó sódico, y despues una gota de cloruro férrico, se forma un precipitado

(1) El precipitado que se forma, tiene la primera de estas fórmulas, cuando la solucion contiene un fosfato acidulo de dos equivalentes de base fija ó de amoniaco; cuando contiene tres, el precipitado corresponde á la segunda fórmula.

blanco amarillento, en copos gelatinosos de fosfato férrico. Se debe tener cuidado de no echar un esceso de cloruro férrico, porque el acetato férrico que produce y que da color rojo á la solucion, disuelve un poco de fosfato férrico. Esta reaccion es sumamente importante, pues que nos sirve para descubrir la presencia del ácido fosfórico en los fosfatos de las tierras alcalinas. Cuando se quiere estraer de estas combinaciones todo el ácido fosfórico, se debe añadir suficiente cantidad de cloruro férrico para dar un color rojizo á la solucion, la cual se debe hervir, con lo que se precipita todo el óxido férrico con el ácido fosfórico; despues se filtra. Las tierras alcalinas quedan en el filtro en estado de cloruros.

Cuando hayamos de utilizar esta reaccion para descubrir una corta cantidad de ácido fosfórico en presencia de una gran masa de óxido férrico, se debe hervir la solucion clorídrica con sulfito sódico hasta decolorarla, que es la señal de haberse transformado el cloruro férrico en cloruro ferroso. Hecho esto, se echa en el líquido carbonato sódico casi hasta neutralizarle, despues acetato sódico y por último una gota de cloruro férrico. Este procedimiento se funda en la insolubilidad del fosfato férrico en el cloruro ferroso.

9. En el § 121, 1°, *a*, indicaré el medio de descubrir el ácido fosfórico por medio del molibdato amónico: como tambien un nuevo método de separarle del óxido alumínico.

b. Acido bórico. BO_3

1. El ácido bórico en estado anhidro constituye un vidrio incoloro; hidratado, una masa blanca y porosa: y cristalizado una especie de escamas brillantes. Es soluble en agua y en alcool. Sus soluciones dan color rojo al tornasol y pardo á la cúrcuma.

2. Los boratos no se descomponen al calor rojo: los alcalinos son los únicos solubles facilmente en agua. Sus soluciones son incoloras; y todas, aun las ácidas presentan reaccion alcalina.

3. *El cloruro barítico* da en las soluciones de los boratos no muy diluidas un precipitado blanco de borato barítico (BaO, BO_3) soluble en los ácidos y en las sales amoniacales.

4. *El nitrato argéntico* produce en las soluciones concentradas de los boratos un precipitado blanco de borato argéntico (AgO,BO_3) soluble en el ácido nítrico y en el amoniaco.

5. Echando *ácido sulfúrico ó cloridrico* en las soluciones muy concentradas y preparadas en caliente de los boratos, se precipita por enfriamiento ácido bórico en brillantes escamas cristalinas.

6. Cuando se echa alcool sobre ácido bórico libre, ó sobre un borato adicionado con un poco de ácido sulfúrico para poner en libertad el ácido bórico, y se enciende, la llama del alcool se tiñe, especialmente agitando la mezcla, de *color verde amarillento*: cuyo color proviene de que se enrojece el ácido bórico arrastrado por la llama. Esta reaccion es mucho mas perceptible si calentando la cápsula que contiene la mezcla, se enciende el alcool, se le deja arder un instante, se apaga, y se vuelve á encender. Entonces en el momento de levantarse la llama aparecen verdes sus bordes aun cuando la sustancia que se examina contenga muy poco ácido bórico para poder dar color á la llama por el procedimiento ordinario. Se debe emplear el ácido sulfúrico concentrado y en bastante cantidad.

c. Ácido oxálico $C_2 O_3 = \dot{\dot{C}}$.

1. El hidrato de ácido oxálico es un polvo blanco: el ácido oxálico cristalizado se presenta en columnas romboidales incoloras. Tanto uno como otro se disuelven fácilmente en agua y en alcool. Calentado lentamente en vasos abiertos, parte del hidrato se descompone y el resto se volatiliza sin descomponerse, excitando luego violentamente sus vapores.

2. Al calor rojo todos los oxalatos se descomponen en ácido y en ácido carbónico. Cuando los oxalatos alcalinos y terreos son puros, se transforman sin abandonar carbon en carbonatos; y los oxalatos metálicos dejan el metal puro ó su óxido segun el diverso grado de reductibilidad de su base. Los únicos oxalatos solubles en agua son los alcalinos y algunos metálicos.

3. *El cloruro bárico* da en las soluciones neutras de los oxálatos un precipitado blanco de oxalato bárico ($BaO, \dot{\dot{C}}$) soluble en los ácidos nítrico y clorhídrico, y menos soluble en las sales amoniacales que el borato bárico.

4. *El nitrato argéntico* produce en iguales circunstancias un precipitado blanco de oxalato argéntico ($Ag O \cdot \dot{\dot{C}}$) soluble en el ácido nítrico y en el amoniaco.

5. *El agua de cal*, como igualmente todas las sales cálcicas solubles y la solucion de yeso, producen en las soluciones del ácido libre y combinado, aunque estén muy diluidas, un precipitado blanco muy divisido de oxalato cálcico ($CaO, \dot{\dot{C}}$) que se disuelve con gran facilidad en los ácidos nítrico y clorhídrico, y que es casi insoluble en el oxálico y acético. Las sales amoniacales no impiden su formacion. Añadiendo un poco de amoniaco se facilita sobremanera la precipitacion de las sales cálcicas por el ácido oxálico.

6. Calentando ácido oxálico, ó un oxalato deseado, con un exceso de ácido sulfúrico concentrado, se le quita el agua necesaria á su existencia: de modo que el ácido oxálico se descompone en ácido y óxido carbónicos que se desprenden con viva efervescencia ($C_2 O_3 = CO + CO_2$). Si la cantidad sobre que se opera no es muy pequeña, se puede reconocer el óxido carbónico que se desprende, el cual arde con llama azul. Si el ácido sulfúrico toma en esta operacion color oscuro, es señal de que el ácido oxálico estaba mezclado con una sustancia orgánica.

d. Fluórido hídrico. FlH.

1. Este ácido es un fluido incoloro, muy volátil, fumante al aire con desprendimiento de vapores picantes y susceptible de mezclarse con el agua en todas proporciones. Se distingue de todos los demas por la propiedad que tiene de disolver la modificacion insoluble del ácido silícico, como tambien los silicatos insolubles, en el ácido hídrico. Los productos de esta accion son fluóruro silícico y agua ($SiO_2 + 4FlH = SiFl_2 + 4HO$.) Del mismo modo se descompone el fluóruro hídrico en presencia de los óxidos metálicos; formándose fluóruros metálicos y agua.

2. Los fluóruros alcalinos son solubles en agua: los terreos no lo son, ó solo muy poco. El fluóruro alumínico se disuelve en ella con facilidad. Los fluóruros correspondientes á los óxidos de los metales pesados, aunque casi todos muy poco solubles en agua, tales son los fluóruros cúprico, plúmbico y cíncico: otros muchos como los de hierro, estaño, mercurio, etc. se disuelven fácilmente en ella.

Muchos fluoruros insolubles ó poco solubles en el agua, se disuelven en el fluórido hídrico libre: otros permanecen sin disolverse.

La mayor parte de los fluoruros no se descomponen enrojeciendolos en un crisol.

3. Si se añade cloruro cálcico á una solucion acuosa de fluórido hídrico ó de un fluoruro, se produce fluoruro cálcico en forma de un precipitado gelatinoso tan trasparente que al principio parece que el líquido no ha esperimentado ningun cambio, pero añadiendo amoniaco se efectua completamente la separacion. Este precipitado es insoluble en frio en los ácidos nítrico y clorídrico como tambien en los líquidos alcalinos. Mediante la ebulicion el ácido clorídrico disuelve algunos indicios de él. Apenas es mas soluble en el fluorido hídrico libre que en el agua.

4. Cuando se mezcla un fluoruro en polvo bien fino, con vidrio ó arena pulverizados tan sutilmente como sea posible, y puesta la mezcla en el tubo de ensayo, se echa encima ácido sulfúrico concentrado; se desprende con ausilio del calórico fluórido silícico, que en contacto del aire húmedo forma una espesa nube blanca. Haciendo atravesar por agua mediante un tubo este gas, deja depositar en ella ácido silícico gelatinoso y el líquido se pone sumamente ácido, porque al mismo tiempo se forma fluoridrato silícico (V. § 46). Cuando no es posible operar sino sobre cantidades muy pequeñas, nos debemos limitar á hacer pasar el gas por un tubo de vidrio mojado con agua, y entonces no tarda en empañarse en toda su longitud por efecto del ácido silícico que queda en libertad. Siguiendo esta práctica es sumamente sensible esta reaccion.

5. Echando *ácido sulfúrico* en la solucion de un fluoruro, y poniendo este líquido sobre un vidrio cubierto de una ligera capa de cera estendida con uniformidad por toda su superficie, en la que con un puntero de madera, hueso ú otro cuerpo no muy duro se hayan trazado cualesquiera caracteres arañando la cera hasta formar una huella que deje á descubierto el vidrio; aparecerán estos caracteres mas ó menos marcados por la corrosion del vidrio despues que concluida la operacion se quite la cera calentando este y limpiandole con un lienzo. Las partículas de cera que puedan haber quedado se quitan con esencia de trementina.

Si la cantidad de la solucion ácida de que acabamos de hablar es muy pequeña, se evapora suavemente hasta sequedad en un vidrio de reloj; y despues de concluida la operacion y lavado el vidrio con agua se presentará su fondo empañado y sin pulimento.

6. Si poniendo en un crisol de platino un fluoruro soluble ó insoluble finamente pulverizado, se echa encima ácido sulfúrico concentrado, y despues de tapar el crisol con un vidrio preparado segun hemos dicho en el párrafo anterior, se calienta suavemente para que no se funda la cera, á lo que contribuirá tambien el mantener humedecida con agua la cara esterior del vidrio; se verán aparecer los caracteres trazados sobre la cera al cabo de 20 ó 30 minutos de accion. Sucede muchas veces que despues de quitada la cera del vidrio no se perciben los caracteres, si la cantidad de fluórido hídrico desprendido es sumamente corta; en este caso basta echar el aliento sobre el vidrio para verlos, lo cual depende de que las partes atacadas retienen mejor la humedad que las que no lo han sido.

Observaciones. Segun hemos dicho, la tercera seccion comprende los ácidos fosfórico, bórico, oxálico y fluorídrico: ya hemos visto tambien que sus sales ba-

rotas se disuelven sin desprendimiento en el cloruro hídrico, de cuya solucion las precipitan los álcalis, sus silicatos, apolerinados de este ácido. Como el arseniato, el arseniato y el cromato bárlico tienen las mismas propiedades, es claro que deberemos separar primero estos ácidos de la disolucion en que tratemos de buscar los ácidos bórico, fosfórico, oxálico ó fluorídrico. Sin embargo no debemos dar grande importancia á esta reaccion para manifestar la presencia de estos ácidos, y aun menos para separarlos de otros, puesto que las sales bariticas de los ácidos de que vamos hablando, y especialmente el borato, no se precipitan por el amoniaco de su solucion en el clorúro hídrico, por poco que sea el ácido libre contenido en la solucion, ó lo que es lo mismo, el contiene una gran cantidad de una sal amónica.

El ácido bórico se reconoce siempre por el color que comunica á la llama del alcool, si se tiene cuidado de concentrar suficientemente las soluciones ántes de analizarlas esta; ó bien, cuando se obra sobre un borato, despues de añadir suficiente cantidad de ácido sulfúrico. Conviene que este sea bien concentrado. Cuando el ácido bórico está libre en el líquido, se le debe unir con un álcali antes de concentrarlo, sin cuya precaucion se perderia una gran cantidad arrastrada por los vapores de agua.

El ácido fosfórico se halla perfectamente caracterizado por su sal argéntica amarilla, por las especialísimas propiedades de su sal bárica amónico-magnésica, entre las que es de notar su insolubilidad en la sal amoniaco: por el modo de conducirse al soplete el fosfato plúmbico, y muy principalmente por la accion que ejerce sobre la mezcla de cloruro férrico y de acetato potásico. Siempre que hayamos de utilizar esta reaccion, no debemos olvidar que el fosfato férrico es algo soluble en los acetatos férrico y alumínico.

El ácido oxálico se reconoce fácilmente por la solucion de yeso, con tal de que se tenga presente que el precipitado que determina no debe desaparecer añadiendo ácido acético (en lo que se distingue del ácido fosfórico), sino que debe disolverse fácilmente en el clorúro hídrico y transformarse en carbonato cálcico cuando se sobrepase, carácter que lo diferencia del fluórido hídrico. Los oxalatos térreos se descomponen totalmente hirviéndolos con carbonato sódico.

Finalmente el fluórido hídrico es difícil de confundir con ninguno otro ácido, pudiéndosele reconocer siempre fácil y claramente por la reaccion indicada en el núm. 4. Las materias separadas en los núms. 3 y 5 no pueden aplicarse, sino al caso en que no haya ácido nítrico en la mezcla, lo cual debemos no olvidar en el vivo.

[illegible]

[illegible]

a. Ácido carbónico. CO_2.

1. El ácido carbónico á la temperatura y presion ordinarias es un gas incoloro mas pesado que el aire, en términos que se puede verter de una vasija en otra como un líquido. Es soluble en agua, de cuya solucion que tiene un sabor ácido y picante se marcha enteramente si se la calienta.

2. La mayor parte de los carbonatos, especialmente al estar frio, parten con ácido carbónico. Todos los que tienen la base unida con bases ó reacciones. Los alcalinos son los únicos carbonatos solubles en estado neutro; su solucion se vo-

mamente alcalina. Ademas los carbonatos terreos y aun algunos metálicos se disuelven tambien en el agua cuando se hallan en estado de bicarbonatos.

3. Todos los *acidos libres* solubles en agua, esceptuando el ciánido y el súlfido hídricos, descomponen los carbonatos, haciendo desprender con efervescencia el ácido carbónico en forma de un gas incoloro, casi inodoro, y que enrojece momentáneamente el tornasol. Para descomponer los carbonatos, principalmente los alcalinos, es necesario emplear un esceso de ácido, porque sino solo se consigue por lo general formar carbonatos ácidos sin llegar á determinar la efervescencia.

Para descubrir de este modo el ácido carbónico en un cuerpo cualquiera es necesario echar primero agua sobre este, é inmediatamente despues el ácido; de esta manera no cabe equivocacion puesto que se ven desprenderse las burbujas de gas. Para convencerse directamente de que el gas que se desprende es ácido carbónico, se pasa un poco del que se exala en el tubo de ensayo (no del líquido contenido en él) á otro tubo en cuyo fondo se pone de antemano un poco de agua de cal, y se sacude fuertemente con el gas, por cuyo medio, si es ácido carbónico, se forma un precipitado abundante de carbonato cálcico CaO, CO_2

4. *El agua de cal ó la de barita* produce en los líquidos que contienen ácido carbónico ó carbonatos solubles un precipitado blanco de carbonato cálcico, (CaO, CO_2) ó barítico (BaO, CO_2). Cuando se trate de reconocer la presencia del ácido carbónico libre, se debe emplear siempre un esceso del reactivo, porque los carbonatos térreos son solubles en el agua cuando estan ácidos Los precipitados que se forman se disuelven con efervescencia en los ácidos, de donde no los precipita el amoniaco, si por la ebulicion se ha desalojado todo el ácido carbónico de la solucion.

5. *Los cloruros cálcico y barítico* producen inmediatamente en los carbonatos alcalinos néutros, y con ayuda de la ebulicion en los bicarbonatos, un precipitado de carbonato cálcico ó barítico. El ácido carbónico libre no los precipita.

b. Ácido silícico. SiO_3.

1. Este ácido se nos presenta bajo dos modificaciones: una soluble en el agua y en los ácidos, y otra que solo es atacada por el fluórido hídrico. La modificacion soluble se hace insoluble calentándola. Fundiendo el ácido silícico con los álcalis libres ó carbonatados resulta un silicato básico soluble en agua. Los ácidos separan acido silícico de esta solucion bajo la modificacion soluble. La modificacion soluble del ácido silícico hervida con una solucion de potasa cáustica ó carbonatada se disuelve en ella con facilidad al paso que la insoluble lo efectúa muy difícilmente. Los silicatos alcalinos son los únicos solubles en agua.

2. La solucion de los silicatos alcalinos se descompone por *todos los ácidos*; precipitándose el ácido silícico en copos gelatinosos cuando está concentrada, y conservándose en disolucion cuando está diluida. Si á esta última se añade un esceso de clórido hídrico ó de ácido nítrico y se evapora hasta sequedad, el ácido silícico pasa de la modificacion soluble á la insoluble; de modo que lavando con agua el resíduo de la evaporacion, el ácido silícico queda en forma de polvo blanco que rechina entre los dientes. Añadiendo sal amoniaco á las soluciones de los silicatos alcalinos se precipita tambien hidrato de ácido silícico.

3. Los silicatos térreos y metálicos contienen tambien ácido silícico en forma soluble ó insoluble. En el primer caso los descomponen el clórido hídrico ó el áci-

do ántes mediante la ebullicion, separándose el ácido silícico en forma gelatinosa ó pulverulenta, mientras que la base se une al ácido empleado. En el segundo no pudiendo los ácidos separar el ácido silícico de la base con que está unido, hay que descomponerlos por la via húmeda por medio del fluórido hídrico, ó bien por la via seca fundiéndolos con los carbonatos alcalinos.

4. *La sosa* disuelve gran cantidad de ácido silícico al soplete formando un vidrio incoloro, que despues de frio permanece trasparente, y está formado de silicato sódico. Durante la fusion se desprende ácido carbónico con efervescencia. Los principiantes con frecuencia no pueden obtener esta reaccion, por efecto de que emplean comunmente mucha sosa para este ensayo.

5. *La sal de fósforo* tambien disuelve el ácido silícico: y como esta saturada en forma de mucha sosa en la perla trasparente, puede observársele mejor cuando está turbia que despues de frio. Los silicatos se comportan de la misma manera porque la sal de fósforo les quita su base descubriéndola, sin tocar al ácido silícico, insoluble en ella.

Combinaciones y observaciones. El ácido carbónico se reconoce con facilidad en que sus sales desprenden en presencia de los ácidos un gas incoloro. Cuando hayamos de tratar combinaciones que al mismo tiempo desprendan otros gases se los ensaya haciéndolos pasar por agua de cal ó de baryta.

El ácido silícico en *el estado de multiplicacion soluble*, á lo que se le debe reducir siempre, se reconoce saturando sus combinaciones por el ácido nítrico ó por el clorhídrico, evaporándolas en seco, lavando el residuo con agua y ensayando al soplete la parte insoluble que haya quedado.

Segundo grupo.

Ácidos no precipitables por el cloruro bárico, y sí por el nitrato argéntico.

Clórido hídrico, bromido hídrico, yódido hídrico, cianido hídrico, y sulfido hídrico.

§ 101.

Las sales argénticas que forman estos ácidos no se disuelven en el ácido nítrico diluido. Los ácidos pertenecientes á este grupo se descomponen en presencia de los óxidos metálicos, formando por una parte combinaciones de estos metales con los metaloides, y por otra agua por la union del hidrógeno del ácido con el oxígeno de la base.

a. Clórido hídrico ClH.

1. El clórido hídrico á la temperatura y presion ordinarias es un gas incoloro, que humea fuertemente en contacto del aire, sofocante, muy irritante y extraordinariamente soluble en el agua. Su solucion, que es el ácido clorhídrico comun, pierde gran parte del gas si se la calienta.

2. Los cloruros metálicos neutros generalmente son solubles en agua á excepcion del argéntico, plúmbico y mercurioso; la mayor parte sin blancos ó incoloros, muchos de ellos se volatilizan sin descomponerse cuando se calientan; otros se descomponen al calor rojo, siendo muy pocos los que resisten á esta temperatura.

3. El clórido hídrico libre, y las soluciones de los cloruros producen en el nitrato argéntico, aun cuando estén muy diluidas, un precipitado blanco que por la

accion de la luz pasa á violado y despues á negruzco, el cual es cloruro argentico (AgCl) insoluble en el ácido nítrico, muy soluble en el amoniaco, y que calentandole suficientemente se funde sin descomponerse. (§ 91, *a*, 5.)

4. *El nitrato mercurioso y el acetato plúmbico* forman precipitados de cloruro mercurioso (HgCl) ó plúmbico (PbCl) en los líquidos que contienen clórido hídrico libre ó cloruros. (V. en cuanto á las propiedades de estos precipitados § 91, *b*, 5, y *c*, 6.)

5. Cuando se calientan los cloruros con el *sobreóxido mangánico y el ácido sulfúrico* se desprende cloro que se reconoce facilmente por su color amarillo verdoso y su olor.

6. Triturando un cloruro con cromato potásico, poniendo la mezcla en una retorta tubulada y añadiendo ácido sulfúrico concentrado, se desprende con ausilio de un calor suave una gran cantidad de gas rojo pardo oscuro (bicromato cloro crómico $Cl_2 + 2(CrO_3)$) que se condensa en el recipiente en forma de un líquido del mismo color. Mezclando este cromato cloro-crómico con un esceso de amoniaco se obtiene un liquido teñido de amarillo por el cromato amónico el cual pasa á rojo por la accion de los ácidos que determinan la formacion del cromato ácido de esta base.

b. Brómido hídrico Br H.

1. El brómido hídrico, su solucion acuosa y los bromuros tienen la mayor analogia, en general, con los compuestos correspondientes de cloro.

2. El *nitrato argéntico* da en la solucion acuosa del brómido hídrico ó de los bromuros un precipitado blanco amarillento que toma color violado por la accion de la luz, el cual es bromuro argéntico (AgBr) insoluble en el ácido nítrico y muy poco soluble en el amoniaco.

3. El *ácido nítrico* descompone con ausilio del calórico el brómido hídrico y los bromuros, esceptuando el bromuro argéntico y el mercúrico, por cuya descomposicion queda el bromo en libertad pues que se apodera del hidrógeno del primero y de la base de los últimos. Entonces si resulta un liquido, el bromo le da color rojo naranjado, al paso que si se produce un bromuro sólido se desprenden vapores rojo amarillentos de bromo, que se reconocen por su olor análogo al del cloro. Operando sobre una cantidad suficiente de materia se condensan estos vapores en gotitas en la parte fria del tubo.

4. El *cloro ó el agua de cloro* tambien dejan en libertad el bromo en los líquidos que contengan cualquiera de sus combinaciones, tiñendose de color rojo amarillento á no ser que la cantidad de bromo sea demasiado pequeña. Echando eter en un liquido tratado de esta manera, si tenia color rojo amarillento se decolora; todo el bromo se disuelve en el eter, que á su vez se tiñe de color amarillo por ligeros que sean los indicios de este metaloide contenidos en el líquido. Si se echa en la solucion un poco de potasa cáustica se decolora y se obtiene bromato y bromuro potásicos que con solo evaporarlos en seco y calentarlos hasta el calor rojo pasa todo el bromato á bromuro; despues se trata la masa al calor rojo segun el núm. 5.

5. Calentando los bromuros con peróxido mangánico y ácido sulfúrico se desprenden vapores de color rojo amarillento de bromo: cuando la cantidad de bromuro es sumamente pequeña no se puede percibir el color de estos vapores. En

sólo caso es necesario poner la mezcla que se ensaya en una retorta y hacer que los vapores que se desprendan atraviesen por un tubo largo de vidrio, que se debe refrescar, á un cilindro de ensaye que contenga fécula humedecida con un poco de agua (V. lo que puede tener lugar en este caso. 6 °)

6. La *fécula* húmeda en contacto del *bromo* libre gaseoso ó en disolucion se tiñe de color amarillo, cuyo color tiende á que el bromo de una por el yoduro, no es siempre igual. Para que esta reaccion sea tan sensible como puede serlo, se debe cerrar á la lámpara el tubo que contiene la mezcla de fécula y del líquido que se ha de ensayar; se da vuelta en seguida el tubo de modo que la fécula ocupe su parte superior y la disuelva la inferior, por cuyo medio, por pequeños que sean los indicios de bromo, dan color amarillo al instante, al cabo de 12 á 24 horas. Este color frecuentemente pasa algun tiempo.

7. Echando ácido sulfúrico sobre una mezcla de bromuro y cromato potásico y calentándola se desprende, lo mismo que con los cloruros, un gas de color rojo pardo, pero aqui es bromo puro, de modo que cuando se satura con amoniaco el líquido que se condensa se obtiene una solucion incolora y no amarilla como en el primer caso.

c Yódido hídrico III.

1. El *yódido hídrico* es un gas incoloro cuando es *seco* y bromido hídrico, muy soluble en agua. El yódido hídrico húmedo ó humeante, por la accion del aire toma rápidamente color rojo pardo, debido á la formacion de agua y de biyoduro hídrico (I_2H).

2. Los yoduros tienen tambien muchos puntos de analogía con los cloruros; sin embargo entre los yoduros de base de metales pesados hay muchos mas insolubles en el agua hirviendo de aquellos cloruros mismos muy especiales.

3. El *nitrato argentico* produce en las soluciones acuosas de yódido hídrico y de los yoduros un precipitado de yoduro argéntico (AgI) blanco amarillento, que toma color negro á la luz. Es insoluble en el ácido nítrico diluido y muy poco soluble en el amoniaco.

4. *La reaccion de una parte de sulfato cúprico y dos y cuarto de sulfito ferroso* produce en la solucion acuosa y neutra de los yoduros un precipitado blanco sucio de yoduro cuproso (Cu_2I_2). Añadiendo un poco de amoniaco se favorece la precipitacion completa del yodo. Los cloruros y bromuros no se precipitan por esta reaccion.

5. El *ácido nítrico* descompone el yódido hídrico y los yoduros con la misma facilidad que las combinaciones del bromo. Por esta razon las soluciones incoloras de yódido hídrico y de los yoduros toman con el *ácido nítrico* con el frio, *color pardo amarillento*; y de las concentradas se precipita yodo en forma de un polvo negro, al mismo tiempo que se desprende óxido nítrico con efervescencia. Los yoduros sólidos calentados con ácido nítrico producen además del ácido nítrico vapores violados de yodo que se condensan en forma de un lodo negruzco en la parte fria del tubo.

6. El *cloro* y el *agua de cloro* descomponen tambien yodo de sus combinaciones, pero si se obtienen con exceso de cloro se transforman en cloruro yódico incoloro.

7. Calentando los yoduros con *ácido sulfúrico concentrado*, ó bien con ácido sulfúrico y *peróxido manganico*, se desprende yodo fácil de reconocer por el en-

lor violado de su vapor. En el primer caso se forma al mismo tiempo ácido sulfuroso. Cuando el yodo existe en cantidad muy pequeña es imposible reconocerle por el color de su vapor y entonces no puede descubrirse sino por su modo de obrar sobre el almidon, accion de que vamos á tratar.

8. Cuando se echa un poco de engrudo de fécula diluido en bastante cantidad de agua en una solucion de yodo, ó de un yoduro, ó de yódido hídrico, despues de poner en libertad el yodo por medio del ácido nítrico, se produce, aun cuando el yodo esté en una cantidad sumamente pequeña, un color violado ó azul negruzco mas ó menos intenso ó un precipitado de este color. Ambos á dos son debidos á la union del yodo con la fécula. Empleando agua de cloro para poner en libertad al yodo, es preciso irla añadiendo con la mayor precaucion, porque si se emplea un esceso se forma cloruro de yodo que no da color azul al almidon. El modo mas seguro de descubrir el yodo en las sustancias secas sean las que quieran, consiste en echar ácido sulfúrico concentrado sobre ellas, colocadas de antemano en un baloncito que se debe cerrar imperfectamente con un tapon del que se cuelga una tira de papel ó de lienzo blanco cubierta de una capa de engrudo de almidon, el cual al cabo de algunas horas se tiñe de color azul por poca que sea la cantidad de yodo contenida en la mezcla.

9. Los yoduros se conducen en presencia de la mezcla de *cromato potásico* y de *ácido sulfúrico*, absolutamente lo mismo que con el ácido sulfúrico solo. (V. § 101, *a*, 6).

d. Ciánido hídrico CyH.

1. El ciánido hídrico es un fluido incoloro, volatil, combustible y cuyo olor se asemeja algo al de las almendras amargas. Se mezcla con el agua en todas proporciones y se descompone rápidamente cuando está puro.

2. Los cianuros alcalinos y terreos se disuelven en el agua y su solucion esparce olor de ciánido hídrico. Se descomponen facilmente por los ácidos y aun por el ácido carbónico. Al calor rojo no se descomponen cuando no estan en contacto del aire. Fundidos con los óxidos de plomo, de cobre, de antimonio, de estaño y de otros muchos metales los reducen convirtiendose ellos en cianatos. Hay muy pocos cianuros de metales pesados que sean solubles en agua. Calentados hasta el rojo todos se descomponen; unos, tales como los cianuros de los metales nobles, en metal y cianógeno; y otros, es decir los de los demas metales pesados, en nitrógeno y carburo metálico. Muchos cianuros metálicos no son atacables por los oxácidos diluidos, siendo dificilmente descompuestos por el ácido nítrico concentrado é hirviendo: pero en cambio el clórido y el sulfido hídrico los descomponen á casi todos completamente.

El cianógeno se une con algunos metales como el hierro, el manganeso, el cobalto y el cromo, formando con ellos radicales compuestos en los que no se pueden descubrir estos metales por la mayor parte de los procedimientos ordinarios de análisis.

3. El *nitrato argéntico* produce en las soluciones de cianido hídrico y de los cianuros alcalinos un precipitado blanco de cianuro argéntico (AgCy) soluble en el cianuro potásico, poco soluble en el amoniaco, insoluble en el ácido nítrico, y descomponible al calor rojo produciendo plata metálica, mezclada con paracianuro argéntico.

4. Echando en la solucion de un cianuro alcalino otra de sulfato ferroso que

haya estado expuesta por algun tiempo al contacto del aire, por cuyo medio se transforma en sulfato ferroso férrico, se determina la formacion de cianoferrato potásico que queda en disolucion y de un precipitado de óxido férrico producido por la existencia de un álcali libre en la solucion. Echando en esta mezcla ácido hídrico en esceso, se disuelve el precipitado de óxido férrico produciéndose un precipitado ó un color azul debido al azul de Prusia (V. § 89, *f.* 6).

Para reconocer de este modo el ácido cianhídrico libre se debe unir antes con un álcali.

5.° Añadiendo un esceso de potasa á una solucion de cianido hídrico, é inmediatamente despues óxido mercúrico en polvo fino, se disuelve tan fácilmente como en el cianido hídrico libre. Como el óxido mercúrico no se disuelve en los álcalis sino cuando contienen cianido hídrico, esta reaccion permite reconocer su presencia con toda seguridad.

6.° Segun M. Liebig, si á una solucion de cianido hídrico se añaden una á dos gotas de sulfuro amónico amarillo, despues un poco de ammoniaco, y se calienta hasta que la mezcla se vuelva incolora, se transforma en sulfo cianuro amónico que dá color rojo de sangre á las sales *férricas*. Esta reaccion, que es sumamente sensible, está esplicada en la ecuacion siguiente: $NH_4S_2 + 2NH_4O + 2CyH = 2CyS_2NH_4 + NH_4S + 2HO$.

7.° Ninguna de las materias que acabamos de examinar permite descubrir el cianógeno en el cianuro mercúrico. Cuando necesario para conseguirlo añadir á su solucion cianhídrico hídrico y hierro metálico. Por este medio se precipita el mercurio en estado metálico, mientras que en el líquido se encuentra cianido hídrico y cloruro ferroso que se oxida parcialmente en contacto del aire, por cuya razon si de esta suerte potasa se forma cianoferrito potásico y un precipitado de óxido ferroso férrico, y despues azul de Prusia, si se añade cianido hídrico en esceso.

El sulfido hídrico descompone tambien con facilidad el cianuro mercúrico produciendo sulfuro mercúrico y cianido hídrico. Segun lo que hemos dicho en el número 2.° el cianuro mercúrico se descompone cuando se calienta, en mercurio metálico y en cianógeno que se reconoce fácilmente por su olor y por la propiedad de quemarse con llama de color rojo carmesí.

8.° En los cianoferritos y cianoferratos de base alcalina se puede reconocer la presencia de este radical compuesto, en los primeros con las soluciones *férricas* y cúpricas, y en los segundos con las soluciones *ferrosas*. Descomponiéndolos con ácido sulfúrico se separa de ellos cianido hídrico libre. Todos los cianoferritos como los cianoferratos insolubles se descomponen calentándolos con potasa cáustica ó carbonatada, produciendo cianoferrito potásico y separándose el metal en estado de carbonato ó de óxido puro.

e. Súlfido hídrico. SH

1.° El sulfido hídrico á la temperatura y presion ordinarias es un gas incoloro, combustible, soluble en agua y fácil de reconocer por su olor de huevos podridos.

2.° Los sulfuros alcalinos y térreos son los únicos solubles: y hasta estos como los del 4.° grupo hierro, manganeso etc. se descomponen por los ácidos minerales débiles desprendiendo súlfido hídrico que se reconoce fácilmente por su olor y su accion sobre las sales de plomo (V. núm. 3). Si la combinacion pertenece á un grado superior de sulfuracion se forma al mismo tiempo un precipitado de

azufre sumamente dividido y blanco, fácil de reconocer siempre por su combustibilidad. Entre los súlfuros de los metales del quinto y sesto grupo, los unos son solubles en el clórido hídrico concentrado é hirviendo y los otros no, pero en cambio se disuelven en el ácido nítrico igualmente concentrado é hirviendo. Los súlfuros mercurioso y mercúrico no son atacados por ninguno de los dos ácidos mas sí se disuelven fácilmente en el agua régia. Siempre que se disuelve un súlfuro en el ácido nítrico ó en el agua régia, se produce ácido sulfúrico y azufre fácil de reconocer por su color é inflamabilidad.

3.° El súlfido hídrico gaseoso ó en disolucion ocasiona en las soluciones de *nitrato argéntico y de acetato plúmbico* la formacion de un precipitado negro de súlfuro argéntico ó plúmbico (V. § 91, *a* y *c*): cuyos reactivos no pueden dejar la menor duda de la existencia del súlfido hídrico, aun cuando su olor no sea bastante intenso para descubrirle. Si está en estado gaseoso, se pone al aire, en el punto en que se quiere descubrir, un pedazo de papel mojado en una solucion de acetato plúmbico básico, el cual al momento se cubre de una película brillante pardo negruzca de súlfuro plúmbico.

4.° Cuando se calienta un súlfuro á la *llama esterior del soplete*, arde el azufre con llama azul, exalando olor de ácido sulfuroso.

5.° Si se hierve un súlfuro finamente pulverizado con sosa cáustica en una capsulita de porcelana y se continua calentando la mezcla hasta que el álcali empiece á fundirse, ó bien si se pone en una cucharilla de platino el súlfuro pulverizado con potasa ó sosa, y se introduce en la masa un fragmento de plata pulimentada, se ennegrece al punto por efecto de la formacion de un súlfuro argéntico en su superficie. La plata se limpia en seguida frotándola con un guante y polvo de cal viva.

Conclusiones y observaciones. Aunque el nitrato argéntico precipita la mayor parte de los ácidos del primer grupo, no pueden sin embargo confundirse por este carácter con los precipitados que produce el mismo reactivo en los ácidos del segundo, pues que estos no son solubles en el ácido nítrico diluido, y los que dan los primeros sí. La presencia del sulfido hídrico perjudica siempre mas ó menos para la investigacion de los ácidos del segundo grupo; por lo que se le debe separar del líquido en que se trate de buscar los demas ácidos. Para ello si el ácido sulfídrico está libre, basta hervir la solucion; pero si se halla combinado con un álcali se le debe precipitar con una sal metálica que no precipite los otros ácidos, ó que no los precipite despues de acidular la solucion.

El yódido y el ciánido hídricos pueden reconocerse fácilmente, aun en presencia del clórido y brómido hídricos, por la accion tan característica que ejercen sobre el almidon y sobre las soluciones ferroso-férricas. Por otra parte es siempre mas ó menos difícil reconocer con precision el cloro y el bromo en una solucion donde se hallen en union del yodo y del cianógeno: siendo por lo tanto necesario eliminar antes estos últimos para investigar aquellos. El cianógeno se separa con facilidad enrojeciendo las sales argénticas de estos cuerpos: y descompuesto así el cianuro argéntico quedan intactos el cloruro, el bromuro y el yoduro. El yodo se separa del cloro y del bromo por medio del amoniaco: las sales argénticas de los dos últimos se disuelven en él con facilidad al paso que el yoduro argéntico es casi insoluble. Esta separacion se verifica mas completamente si hacemos pasar el

vado al estado de yoduro cuproso, por que algunos quieren en distinccion al cloro y al bromo. Cuando el bromo está mezclado con cloro, se reconoce en que tratando la mezcla con el hipoclorito cálcico y el clorido hídrico, ó el agua de cloro, se desprende bromo libre que se puede retener por medio del eter. El cloro mezclado con el bromo se descubre por su reaccion sobre la mezcla de cromato potásico y ácido sulfúrico.

TERCER GRUPO.

Acidos no precipitables por las sales baríticas y argénticas.

Acidos nítrico y clórico.

§ 182.

a. Acido nítrico. NO_5

1. El ácido nítrico en estado anhidro se presenta, segun M. Deville, sólido, incoloro, cristalizado en prismas oxígonos, fusibles á 29°,5 cent. y que entra en ebullicion hácia los 45° cent. (1). Su hidrato es un líquido incoloro, fumante al aire, rojo cuando contiene ácido nitroso, muy cáustico, que destruye con rapidez las sustancias orgánicas y que da color amarillo intenso á las nitrogenadas.

2. Todos los nitratos neutros son solubles en agua: y solo algunos de los básicos son insolubles en ella. Todos tambien se descomponen por un calor rojo fuerte. Los alcalinos dan entonces oxígeno y nitrógeno: y los demas oxígeno y ácido nítroso ó hipo-nítrico.

3. Echando un nitrato sobre un carbon ó poniendo un cuerpo orgánico cualquiera, por ejemplo un papel, en un nitrato en fusion, se produce una *detonacion* debida á que la sustancia orgánica se quema á espensas del oxígeno del ácido nítrico, desprendiendo muchas chispas brillantísimas.

4. Mezclando un nitrato con *cianuro potásico* pulverizado y echando la mezcla sobre una hoja de platino, detona violentamente y con gran desprendimiento de llama. Esta reaccion es tan sensible que con ella se descubren cantidades pequeñísimas de nitratos.

5. Si en la solucion de un nitrato se echa la cuarta parte de su volúmen de ácido sulfúrico concentrado, y estando fria la mezcla se añade *un cristal de sulfato ferroso*, el líquido toma todo al rededor de él color pardo oscuro; el cual desaparece frecuentemente con solo agitar el líquido, y siempre con calentarlo. Este fenómeno proviene de que en estas condiciones el ácido nítrico se descompone por el sulfato ferroso que le quita las tres quintas partes de su oxígeno pasando al estado de sulfato férrico: el óxido nítrico que se produce es con el óxido ferroso del sulfato no descompuesto, con el que forma una combinacion particular soluble en agua tintada de color pardo negro.

6. Echando en la solucion de un nitrato un poco de ácido sulfúrico, y despues suficiente cantidad de *sulfato de indigo* para que la solucion tome un color azul muy claro, si se hierve la mezcla, desaparece el color. La causa de esto es que oxidándose el indigo á espensas del oxígeno del ácido nítrico puesto en libertad por el sulfúrico, vuelve incoloro ó ligeramente amarillo al líquido.

Conviene mucho tener presente que hay otras sustancias como v. g. el cloro que producen el mismo color.

1 Comptes rendus XXVIII p. 257.

7. Si se mezcla un nitrato con limaduras de cobre, y sobre la mezcla puesta en un tubo de ensayo se echa ácido sulfúrico concentrado, el aire contenido en el tubo toma color rojo amarillento, porque el óxido nítrico que se origina por la reduccion del ácido nítrico por el cobre, se une con el oxígeno produciendo ácido hiponítrico. El modo mas seguro de percibir este color es mirar el tubo en toda su longitud en sentido perpendicular.

b. Acido clórico. ClO_5

1. La solucion del ácido clórico concentrada todo lo posible constituye un fluido amarillo, oleoso, que tiene un olor análogo al del ácido nítrico. Enrojece el tornasol y despues le vuelve blanco. Diluida en agua no tiene color ni olor.

2. Todos los cloratos se disuelven en agua. Al calor rojo se descomponen en oxígeno que se desprende y cloruro metálico.

3. Calentados *con carbon* ó cualquier otro cuerpo orgánico detonan con mucha mas violencia que los nitratos.

4. Si se mezcla un clorato con *cianuro potásico* y se calienta, se produce una violenta esplosion acompañada de llama, por lo que esta esperiencia no se debe hacer sino con pequeñísimas cantidades de materia.

5. El ácido clórico libre *decolora el indigo*, oxidandole absolutamente del mismo modo que el ácido nítrico: basta mezclar la solucion de un clorato con ácido sulfúrico y un poco de índigo para que se produzcan los mismos fenómenos que con los nitratos.

6. Tiñendo de azul claro con una corta cantidad de *sulfato de índigo* la solucion de un clorato, y echando encima con precaucion algunas gotas de ácido sulfuroso disuelto en agua desaparece el color: cuya reaccion, tan sensible como característica, es debida á que quitando el ácido sulfuroso al clórico todo su oxígeno, deja en libertad al cloro, el cual al momento destruye el color azul del índigo.

7. Calentando los cloratos *con clórido hídrico* se descomponen recíprocamente estos dos ácidos, y se forma biclorato cloroso ($2ClO_5$, ClO_3)

8. Cuando se echa *ácido sulfúrico concentrado* sobre un clorato se unen los dos tercios de su base al ácido sulfúrico, y el tercero al ácido hiperclórico formado: al mismo tiempo se desprende ácido clórico, y ácido cloroso que disolviendose en el sulfúrico le da un vivo color amarillo. Ademas se le descubre por su olor y por el color verdoso de su gas. La fórmula de esta reaccion es: $3(KO,ClO_5) + 4SO_3 = 2KO,2SO_3 + KO,ClO_7 + ClO_3\ ClO_5$

Para todos estos ensayos no se debe emplear el calórico ni operar sino sobre pequeñas cantidades, porque sino la descomposicion es tan violenta que suele resultar una esplosion.

Conclusiones y observaciones. Entre todos los métodos que hemos indicado para demostrar la existencia del ácido nítrico, los que dan resultados mas seguros son: la mezcla del sulfato ferroso y del ácido sulfúrico, y la de limaduras de cobre y el mismo ácido. Hemos visto mas arriba que la detonacion con el carbon y el cianuro potásico, y la decoloracion de la solucion de índigo son caracteres pertenecientes lo mismo al ácido clórico que al nítrico: por lo que estas últimas reacciones solo tienen valor cuando no existe ácido clórico. El medio mas seguro de

cerciorarse de la presencia ó falta del ácido clórico, se reduce á calentar hasta el rojo la pieza de ensayo y tratar el residuo por el nitrato argéntico. Si contiene un clorato, se transforma en cloruro, de modo que se producirá un precipitado de cloruro argéntico. Esto se debe comprender que este método no se podrá emplear cuando la pieza de ensayo no contenga cloruros ya formados. En este caso, antes de poner cómo nitrato argéntico en la solucion hará que dejar de dar precipitado, filtrarla, evaporarla hasta sequedad y calentar el residuo hasta el rojo. Por lo general no hay necesidad de seguir todo de este preliminar complicado, los caracteres que origina el ácido sulfúrico concentrado, y las del índigo, con la solucion del ácido sulfúrico bastan casi siempre para indicar con precision la presencia del ácido clórico.

Acidos orgánicos.

Primer grupo.

Acidos que no forman combinaciones insolubles por el cloruro cálcico.

Acidos oxálico, tártrico, racémico, cítrico y málico.

§ 103.

Ninguno de estos ácidos se volatiliza sin descomponerse.

a. Acido oxálico. $C_2O_3 = \dot{O}$

Hemos dado sus caracteres en el § 99, *c*.

b. Acido tártrico $C_4H_2O_5 = \dot{T}$.

1. El ácido tártrico se presenta en cristales incoloros, inalterables al aire, de sabor ácido agradable y solubles en agua y en alcool. Calentándolo en tubo se carboniza exalando un olor particular y muy característico análogo al del azúcar quemado.

2. Los tartratos de base de álcali ó de óxidos del tercero y cuarto grupo son solubles en agua. Todos los tartratos que no se disuelven en el agua lo hacen en el ácido clorhídrico y en el nítrico. Al calor rojo se descomponen los tartratos dejando un residuo de carbon y exalando el mismo olor que el ácido cuando se quema.

3. Echando en una solucion de ácido tártrico ó de un tartrato otra de *óxido ferroso*, manganoso ó *plumboso* y después cualquiera de potasa, no se precipita ninguno de estos óxidos, lo que proviene de que forman con los álcalis y el ácido tártrico sales dobles indescomponibles por un esceso de álcali. El ácido tártrico se opone tambien á la precipitacion de otros muchos óxidos por los álcalis.

4. El ácido tártrico libre produce en las *sales potásicas*, principalmente en el acetato, un precipitado poco soluble de bitartrato potásico. El precipitado que tambien se forma echando en un tartrato neutro acetato potásico y un esceso de ácido acético, ó bien bisulfato potásico. Cuando se usa este último se debe cuidar de no echarle en esceso. El bitartrato potásico se disuelve con facilidad en ácidos minerales y en los álcalis: los ácidos tártrico y acético no aumentan su solubilidad en el agua. La formacion del precipitado de bitartrato potásico se activa enfriando y agitando fuertemente la mezcla.

5. *El cloruro cálcico* produce en las soluciones de los tartratos neutros un pre-

cipitado blanco de tartrato cálcico $\dot{C}aO, \dot{T}$, cuya formacion impiden mas ó menos las sales amoniacales. Este precipitado es soluble en frio en una solucion de potasa cáustica produciendo un soluto trasparente, del que, si se hierve, se separa el tartrato cálcico en forma gelatinosa á medida que se va enfriando.

6. *El agua de cal* da en las soluciones de los tartratos neutros, lo mismo que en la del ácido tártrico libre, añadiendola en cantidad suficiente para que el líquido resulte alcalino, un precipitado blanco fácilmente soluble en el ácido tártrico y en una solucion de sal amoniaco. Pasadas algunas horas se separa el tartrato cálcico de estas soluciones, en forma de cristalitos que quedan adheridos á las paredes de la vasija.

7. *La solucion de yeso* no precipita la del ácido tártrico: en las de los tartratos neutros ocasiona un ligero precipitado, pero es al cabo de mucho tiempo.

c. Ácido racémico. $C_4 H_2 O_5 = \dot{R}$.

1. El ácido racémico tiene la misma composicion que el ácido tártrico: cristalizado contiene dos equivalentes de agua, de los cuales pierde uno á los 100.°. No se efloresce al aire sino con lentitud. Sus disolventes son los mismos que los del ácido tártrico. Cuando se calienta presenta los mismos caracteres que este último.

2. Los racematos tienen tambien mucha analogia con los tartratos: no obstante de que muchos de ellos difieren de los tartratos correspondientes ya por el agua que contienen, ya por su forma y solubilidad. Impiden lo mismo que los tartratos la precipitacion de los óxidos férrico, manganoso y alumínico por los álcalis.

3. *El cloruro cálcico* da en las soluciones de ácido libre y de los racematos un precipitado de racemato cálcico en forma de un polvo blanco brillante, insoluble en la sal amoniaco, pero completamente soluble en frio en una solucion concentrada de potasa cáustica y parcialmente en la diluida. Esta solucion se enturbia y vuelve gelatinosa hirviendola, recobrando su trasparencia cuando se enfria.

4. *El agua de cal* añadida á las soluciones de los racematos neutros y á las del ácido racémico libre, en cantidad suficiente para que queden alcalinas, forma un precipitado blanco de racemato cálcico. Pero sino se echa en la solucion de ácido racémico bastante agua de cal para que el líquido esté alcalino, sino que conserva algun tanto su acidez, no se produce el precipitado hasta despues de un rato. El racemato cálcico es insoluble en los ácidos racémico y tártrico. Disolviendole en el clórido hídrico y añadiendo un esceso de amoniaco se precipita instantaneamente ó á muy poco tiempo.

5. *La solucion de yeso* no precipita al momento la del ácido racémico, sino que tarda de diez á quince minutos, separandose racemato cálcico, el cual se forma inmediatamente en las soluciones de los racematos néutros.

6. Cuando se calienta el ácido racémico cristalizado ó un racemato con ácido sulfúrico concentrado, toma color negro desprendiendose ácido sulfuroso y óxido carbónico.

El ácido tártrico se conduce absolutamente del mismo modo.

d. Acido cítrico. $C_4 H_2 O_4 = \dot{Ci}$

1. El ácido cítrico se presenta en cristales incoloros, inodoros, trasparentes, de

sabor ácido agradable aunque fuerte; los cuales contienen, además de su equivalente de agua de hidrato, uno ó mas de agua de cristalizacion, segun las circunstancias en que se han formado. Es inalterable al aire y se disuelve con facilidad en agua y en alcool. Calentándolo se funde al principio, y despues se carboniza, esparciendo vapores ácidos picantes fáciles de distinguir de los del ácido tártrico.

2. Los *citratos ácidos* y los *neutros*, de base de álcali son muy solubles en el agua, como tambien los *combinaciones* del ácido cítrico con los óxidos metálicos que son bases débiles, como por ejemplo el óxido férrico. Los citratos, por la misma razon que lo *efectuan* los tartratos, impiden que los álcalis precipiten las disoluciones de hierro, manganeso, alúmina, etc.

3. *El cloruro cálcico* no precipita la solucion de ácido cítrico, ni en frio, ni por la ebullicion; pero si se satura el ácido libre por la potasa ó la sosa, determina al punto un precipitado de citrato cálcico soluble en la potasa y muy soluble en una solucion de cloruro amónico. Haciendo *hervir* esta solucion se separa de ella al punto un precipitado blanco y pesado de citrato cálcico sin cloruro, bajo la forma de precipitado blanco cristalizado.

Cuando se satura con el amoniaco una solucion de ácido cítrico en la cual se haya echado de antemano cloruro cálcico, no se determina precipitado en frio, pero hasta *hervir* el líquido claro que resulta, para que se separe de él al punto citrato cálcico, dotado de las propiedades que anteriormente le hemos asignado.

4. *El agua de cal* no precipita en frio la solucion de ácido cítrico, ni la de los citratos pero si se hace hervir esta solucion despues de haberle añadido un gran exceso de agua de cal preparada en caliente, se forma un precipitado blanco de citrato cálcico, que se redisuelve casi enteramente por el enfriamiento, porque es mas soluble en frio que en caliente.

5. Cuando se añade á una solucion de ácido cítrico, acetato plúmbico en exceso, se forma en ella un precipitado blanco de citrato plúmbico, muy poco soluble en el acetato y mucho en el citrato amónico. Por el contrario, añadiendo ácido cítrico en exceso á una solucion de acetato plúmbico, determina igualmente un precipitado de citrato plúmbico que se redisuelve fácilmente añadiendo amoniaco. Esta disolucion se efectua porque, segun acabamos de decir, el citrato plúmbico que es casi insoluble en el amoniaco, se disuelve en el citrato amónico que se forma en este último caso por la union del amoniaco con el exceso de ácido cítrico añadido.

6. Cuando se calienta ácido cítrico ó un citrato con el *ácido sulfúrico* concentrado se desprende al punto óxido y ácido carbónico sin que se ennegrezca el ácido sulfúrico: si se continúa calentándole por mas tiempo la mezcla sube de color y el ácido sulfúrico se desprende.

6. Ácido málico. $C_4\,H_2\,O_4 = \overset{\Delta}{M}$

El ácido málico tiene la misma composicion que el cítrico, cristaliza difícilmente en costras cristalinas delicuescentes al aire y que se disuelven en el agua y en el alcool con facilidad. Calentado á 200.° se trasforma en ácido maleico ($C_4\,HO_3$) y fumárico ($C_4\,HO_3$), reaccion característica en grado eminente. Haciendo esto ultimo en una cucharita, se hincha la masa y se desprenden vapores ácidos, picantes, de ácido málico; pero si se ejecuta en un tubo se condensan dichos vapores en

forma de cristales en sus partes frias. El ácido fumárico queda en el fondo del tubo.

2. Este ácido forma sales solubles en el agua con la mayor parte de las bases. El bi-malato de potasa se disuelve en ella fácilmente. El ácido málico impide lo mismo que el tártrico la precipitacion del óxido férrico y otros análogos por los álcalis.

3. *El cloruro cálcico* no precipita la solucion de ácido málico ni las de los malatos. Sin embargo, si despues de añadirle á la solucion de un malato se echa alcool, al punto se separa malato cálcico ($\overset{A}{M}$,CaO) en polvo blanco.

4. *El agua de cal* tampoco precipita el ácido málico libre ni los malatos.

5. *El acetato plúmbico* da un precipitado de malato plúmbico blanco en las soluciones de ácido málico y de los malatos. Se le reconoce desde luego en que dejandole por largo tiempo en el fondo del líquido, pierde su consistencia caseosa y se transforma en agujas nacaradas agrupadas alrededor de un centro comun: y ademas en que se funde á una temperatura inferior á la del agua hirviendo. Por esta razon cuando se hierve el líquido en que se halla suspendido el precipitado, se funde esta sal debajo del agua reuniendose en forma de una resina semi-líquida. Esta reaccion nó es bien perceptible sino cuando el malato plúmbico es puro: y no se verifica ó solo se desarrolla imperfectamente cuando está mezclado con otros compuestos plúmbicos.

6. Calentando ácido málico *con ácido sulfúrico* concentrado se ennegrece la mezcla y se desprende ácido sulfuroso.

Conclusiones y observaciones. Entre los ácidos de que acabamos de tratar, son notables el tártrico y el racémico por la escasa solubilidad de su sal potásica ácida; por el modo de comportarse su sal de cal en presencia de la solucion de potasa cáustica: y finalmente por el olor característico que exalan cuando se carbonizan. El ácido tártrico se distingue fácilmente del racémico por su combinacion cálcica, que se disuelve en el ácido tártrico y en la sal amoniaco, al paso que el racemato cálcico es insoluble en ellos. Debese sin embargo tener bien presente que el tartrato cálcico se separa siempre de su disolucion en el cloruro amónico tanto mas prontamente, cuanto mas concentrado esté el líquido. El ácido racémico se diferencia ademas del tártrico por su accion sobre la solucion de yeso. Aunque este caracter aproxima el ácido racémico al oxálico, no es facil sin embargo confundir estos dos ácidos cuando estan libres, porque el precipitado que produce el ácido racémico en la solucion de yeso no se forma al momento. Los oxalatos se distinguen ademas de los racematos por el modo de conducirse en presencia del ácido sulfúrico concentrado y cuando se queman. El ácido cítrico se reconoce perfectamente por la accion que ejerce sobre el agua de cal y sobre el cloruro cálcico mezclado con amoniaco. Cuando está bien lavada su sal plúmbica es muy poco soluble en el amoniaco, caracter que le distingue de los ácidos tártrico y racémico. Los demas reactivos que precipitan ó alteran su solucion, tales como el clórido áurico, las sales argénticas, mercúricas y otras, no permiten diferenciar con precision estos dos ácidos, porque ejercen una accion igual ó análoga sobre uno y otro.

La fusion del malato plúmbico en el agua hirviendo seria un caracter escelente del ácido málico, si esta reaccion fuese mas sensible, y no presentase obstáculos á

...ción del malato cálcico por el alcool es un caracter que solo tiene valor cuando uno esté bien seguro de la falta de todos los ácidos cuyas sales cálcicas, poco solubles en agua, son insolubles en alcool, como son las del ácido bórico, sulfuroso y otros. En todo caso se deberá examinar ulteriormente siempre el precipitado producido por el alcool. El medio que da resultados mas seguros es calentar el ácido málico en un tubo de ensayo, es sensible que no siempre se pueda utilizar esta reaccion.

Segundo grupo.

Acidos que no se precipitan mucho por el cloruro cálcico, pero cuyas soluciones neutras dan precipitado con el cloruro férrico.

Acidos sucínico y benzoico.

§ 104.

a. Ácido succínico $C_4 H_6 O_3 = \overset{\Lambda}{S}$

1. El ácido succínico se presenta en escamas ó en grandes prismas incoloros ó inodoros, de sabor ligeramente ácido y que se volatilizan sin dejar residuo. El ácido sucínico oficinal que tiene el olor de aceite empireumático, deja un ligero residuo carbonoso cuando se volatiliza. El ácido succínico es muy soluble en agua, alcool y eter.

2. Todos los sucinatos menos el de amoniaco se descomponen al calor rojo: los de base de tierras alcalinas ó de álcalis se transforman en carbonatos. La mayor parte de los sucinatos son solubles en agua.

3. *El cloruro férrico* da en la solucion de los sucinatos alcalinos neutros un precipitado voluminoso pardo rojizo de sucinato férrico básico $Fe_2 O_3 \overset{\Lambda}{S}$. El sucinato férrico se disuelve facilmente en los ácidos: el amoniaco le descompone convirtiéndole en un sucinato férrico muy básico, menos voluminoso, y apropiandose la mayor parte de su ácido para formar un sucinato de amoniaco que queda en disolucion.

4. *El acetato plúmbico básico* forma en el ácido sucínico un precipitado blanco de sucinato plúmbico neutro ($PbO \overset{\Lambda}{S}$) soluble en un esceso de ácido sucínico, en el ácido nítrico, en un esceso de acetato plúmbico, y en el ácido acético, aunque con mas dificultad. Tratando por el amoniaco el sucinato plúmbico obtenido de este modo resulta una sal básica compuesta segun la fórmula $\overset{\Lambda}{S}, 3PbO$.

5. Echando ácido sucínico libre ó combinado en una mezcla de *alcool, cloruro bárrico y amoniaco* se origina un precipitado blanco de sucinato barítico ($BaO, \overset{\Lambda}{S}$).

6. *Las sales mercuriosa y argéntica* precipitan los sucinatos cuyos precipitados nada ofrecen de característico.

b. Acido benzoico. $C_{14} H_5 O_3 = \overset{\Lambda}{BzO}$

1. El ácido benzoico se presenta en forma de escamas ó de agujas blancas y también en polvo cristalino. Se resublima enteramente al calor produciendo vapo-

res que irritan la garganta de un modo particular y escitan la tos. El ácido benzoico oficinal conserva el olor de la resina de benjui y deja un lijero resíduo carbonoso cuando se calienta. El ácido benzoico, muy poco soluble en agua fria, se disuelve con bastante facilidad en el agua hirviendo y en el alcool.

2. La mayor parte de los benzoatos son solubles en agua y únicamente son insolubles los que tienen por base óxidos metálicos que hacen papel de base débil, como el óxido férrico, por ejemplo. Los benzoatos solubles tienen un sabor acre peculiar. Echando en su solucion acuosa un ácido fuerte, se desaloja el ácido benzoico, el cual se precipita en forma de polvo poco soluble, de un color blanco brillante. Asi es como se estrae el ácido benzoico de sus sales insolubles, añadiendoles un ácido fuerte capaz de formar una sal soluble con la base con quien se hallaba unido.

3 El *cloruro férrico* ejerce sobre el ácido benzoico la misma accion que sobre el sucínico, sin embargo el benzoato férrico ($Fe_2 O_3$, 3BzO) es mucho mas claro y amarillo que el sucinato. El amoniaco le descompone.

4. El *acetato plúmbico* no precipita, ó á lo menos no lo verifica inmediatamente, el ácido benzoico libre ni el benzoato amónico; pero en los benzoatos de base de álcali fijo forma un precipitado en copos blancos.

5. Cuando se echa ácido benzoico libre ó unido con un álcali en una mezcla de *alcool, de cloruro barítico y de amoniaco* no se produce precipitado.

Conclusiones y observaciones. Los ácidos sucínico y benzoico se distinguen de todos los demas por su accion sobre el cloruro férrico, y por la propiedad que tienen de sublimarse. Se diferencian entre sí por el color de su sal férrica, como tambien y principalmente por su diversa solubilidad en el agua, siendo el ácido sucínico tanto mas soluble en ella cuanto es insoluble el benzoico. El modo de actuar sobre el cloruro barítico y sobre el alcool, es tambien otro medio de distinguirlos. Como el ácido sucínico, casi nunca está enteramente puro, por lo comun se descubre su presencia por su olor de aceite de sucino. Estos dos ácidos, se separan uno de otro, añadiendo amoniaco á su sal férrica, hirviendolos y evaporando hasta sequedad las combinaciones amoniacales formadas; redisolviendo el resíduo resultante en un poco de agua, filtrandole y tratando parte de la solucion por el clórido-hídrico, y la otra por la mezcla de cloruro barítico y alcool.

Tercer grupo

Acidos que no se precipitan nunca por los cloruros cálcico y férrico.

Acidos acético y fórmico.

§ 105.

a. Acido acético. $C_4 H_3 O_3 = \overset{\Lambda}{A}$

1. El ácido acético hidratado, se presenta en forma de cristales trasparentes, hojosos, que se transforman á 17° cent. en un fluido incoloro de un olor picante particular y de un sabor muy ácido. Calentandole se volatiliza completamente y se reduce á vapores picantes que arden con llama azul cuando se los enciende. Es

mezclado con el agua y cuajó en tales proporciones. Su disolucion acuosa es el vinagre comun.

2. Los acetatos se descomponen al calor rojo y entre los productos que forman entonces aparece sensiblemente el ácido acético, y siempre la acetona. Los acetatos alcalinos y terreos pasan entonces al estado de carbonatos. Entre los metálicos unos dejan por residuo metal, otros el óxido y otros por último un carbonato. El residuo siempre contiene carbon. Casi todos los acetatos se disuelven en agua y en alcool; la mayor parte de ellos son muy solubles en agua, siendo muy corto el número de los que son poco solubles en ella.

3. Echando *cloruro férrico* en el ácido acético no se produce ninguna alteracion; pero si se satura el ácido con amoniaco ó se mezcla un acetato neutro con el cloruro férrico, el líquido toma un color rojo oscuro debido á la formacion de acetato férrico. El amoniaco precipita de esta solucion todo el óxido férrico.

4. Los acetatos néutros, pero no el ácido acético libre dan con el *nitrato argéntico* un precipitado blanco, cristalino, de acetato argéntico ($AgO, \dot{A}$) poco soluble en agua fria, y mas en el agua hirviendo de la que se separa por enfriamiento en cristalitos muy solubles en el amoniaco. El ácido acético libre no aumenta su solubilidad en el agua.

5. Los nitratos mercuriosos obran en el ácido acético, y aun mas fácilmente en los acetatos, un precipitado blanco en escamas cristalinas de acetato mercurioso ($Hg_2 O, \dot{A}$) poco soluble en frio en el agua y en el ácido acético, soluble en un exceso del precipitante. Se disuelve en el agua hirviendo, separandose por enfriamiento en cristales pequeños. A consecuencia de esta accion se descompone en parte el acetato mercurioso, separándose mercurio metálico que da al precipitado color gris. Hirviendo el acetato mercurioso con ácido acético diluido en vez de agua, la cantidad de mercurio metálico que se separa es sumamente pequeña.

6. Cuando se calientan los acetatos con *acido sulfúrico* diluido se desprende ácido acético, (el de vinagres por el olor picante. Calentando estos mezclados con un poco (casi igual de ácido sulfúrico concentrado y de alcool se desprende olor de éter ($C_4 H_5 O, \dot{A}$ ó $AeO, \dot{A}$) cuyo olor agradable y muy característico, que se deja notar precisamente cuando se agita la mezcla, en el momento en que empieza á ser ácida, es un carácter para no confundirle con ningun otro ácido, aunque el calor que se oye picante del mismo ácido acético.

7. Cuando se destilan los acetatos con el ácido sulfúrico diluido y se para la destilacion el líquido destilado con un *exceso de óxido plúmbico*, se disuelve una parte, formando acetato plúmbico básico que se puede reconocer por su reaccion alcalina.

b. Acido fórmico. $C_2 HO_3 = \dot{F}oO_3$

1. El ácido fórmico hidratado es un líquido incoloro, transparente, que humea un poco al aire y que tiene un olor especial sumamente penetrante. A una temperatura inferior á 0.° cristaliza en hojuelas incoloras, se mezcla en todas proporciones con agua y con alcool: al calor se volatiliza enteramente, y los vapores que se desprenden, si se encienden, arden con llama azul.

2. Los formiatos calentados hasta el rojo dejan por resíduo como los acetatos correspondientes, carbonatos, óxidos ó metales puros, sucios por el carbon que se deposita al mismo tiempo que se desprende hidrógeno carbonado, acido carbónico y agua. Todos los formiatos son solubles en agua, el alcool solo disuelve algunos de ellos.

3. El cloruro férrico ejerce sobre el ácido fórmico la misma accion que sobre el acético.

4. El *nitrato argéntico* no precipita el ácido fórmico libre, ni tampoco los formiatos alcalinos sino cuando su disolucion está concentrada. El precipitado poco soluble, blanco y cristalino de formiato argéntico ($AgO, \overset{A}{FoO_3}$) que se forma toma color oscuro con rapidez por razon de que se separa de él plata metálica. Pasado mucho tiempo se efectua totalmente la reduccion en frio, pero si se calienta el líquido se verifica instantáneamente. Esta reduccion del óxido argéntico tiene lugar aun cuando la solucion del formiato esté bastante diluida para no formar precipitado, ó cuando solo contenga ácido fórmico libre. El ácido fórmico, que se puede considerar compuesto de óxido carbónico y de agua, quita oxígeno al óxido argéntico y se transforma en ácido carbónico y agua, mientras que el metal se precipita.

5. El *nitrato mercurioso* no precipita el ácido fórmico libre, pero determina en las soluciones concentradas de los formiatos alcalinos un precipitado blanco, poco soluble de formiato mercurioso ($Hg_2O, \overset{A}{FoO_3}$) que á poco tiempo toma un color gris debido al mercurio metálico que se separa. El calor efectua inmediatamente esta reduccion que con el tiempo tambien tiene lugar en frio. Durante ella, el ácido se transforma en ácido carbónico y agua. Tambien se verifica esta reduccion como la del óxido argéntico aun cuando la solucion esté bastante diluida para impedir la precipitacion del formiato mercurioso, igualmente que cuando contiene ácido fórmico libre.

6. Calentando á 60 ó 70° ácido fórmico ó un formiato con *cloruro mercúrico*, se forma un precipitado de cloruro mercurioso. Elevando la temperatura hasta el punto de ebulicion, se separa el metal inmediatamente.

7. Cuando se calienta el ácido fórmico ó un formiato con *ácido sulfúrico concentrado*, se descompone sin ennegrecerse formandose agua y óxido carbónico que se desprende con efervescencia y que si se enciende arde con llama azul. Esta descomposicion se verifica porque el ácido sulfúrico, quitando al ácido fórmico agua ó la base necesaria para su existencia, ocasione un cambio en sus átomos tal que de C_2HO_3 resulta $2(CO) + HO$. Si se calienta un formiato con ácido sulfúrico diluido se desprende ácido fórmico que se reconoce fácilmente por su olor, al paso que echando sobre él una mezcla de partes iguales de alcool y de ácido sulfúrico concentrado, se desprende cuando se calienta éter fórmico, que se reconoce fácilmente por su olor algo semejante al de el arak.

Conclusiones y observaciones. Como las reacciones de los ácidos acético y fórmico no son tan características como las de muchos otros ácidos no se los puede reconocer con precision sino cuando estan perfectamente conformes entre si todos los caracteres que les hemos asignado. Es muy fácil de reconocer el ácido

acético por su olor y por el de su éter, pero lo mas seguro será no fiarse sino de su acción sobre el óxido plúmbico. El mejor medio de descubrir el ácido fórmico, es tratarle por el ácido sulfúrico concentrado, como también observar su acción sobre las sales de los metales nobles. El ácido acético se separa del ácido fórmico, calentando con un exceso de óxido argéntico ó de óxido mercúrico el líquido en que se hallan mezclados. El ácido fórmico reduce estos óxidos descomponiéndose él mismo, al paso que el ácido acético queda en disolucion unido con ellos.

SEGUNDA PARTE.

Marcha que se debe seguir para la análisis química cualitativa.

Marcha de la análisis química cualitativa en general y en particular del plan seguido en esta segunda parte.

Conocidos los reactivos y el modo con que se conducen los cuerpos en su presencia, nos hallamos en el caso de dotado un cuerpo simple cualquiera es el que creemos reconocer por sus propiedades físicas. Basta por ejemplo un corto número de reacciones bien sencillas para conocer que el cobre calcico es carbonato cálcico, que el yeso es sulfato cálcico etc. Por lo general son también suficientes estas mismas reacciones para determinar si un cuerpo dado existe ó no en una sustancia compuesta, si v. g. un polvo blanco contiene cloruro mercurioso ó no. Pero cuando se trata de determinar la naturaleza química de un cuerpo totalmente desconocido para nosotros, cuando tenemos que averiguar las partes constituyentes de una mezcla ó de una combinacion química, cuando queremos probar que no existen otros cuerpos ademas de los que el análisis ha descubierto, es necesario descender á una análisis cualitativa completa. En este caso al conocimiento de los reactivos y de su accion sobre los diferentes cuerpos debe acompañar el de un procedimiento sistemático de análisis que nos enseñe el órden con que debemos emplearlos disolventes y reactivos generales y especiales para formarnos cabalmente el convencimiento de cuales son los cuerpos que no hacen parte de la mezcla y cuales los que se encuentran en ella.

Cuando carezcamos de una marcha sistemática tal cual acabamos de indicar, y que con la esperanza de conseguir mas rápidamente el fin que nos proponemos, caminemos sin método ninguno; la análisis no vendrá á ser mas que un juego, y las conclusiones á que pueda conducirnos, lejos de ser el fruto de un trabajo científico, serán únicamente el resultado de la casualidad.

Es por consiguiente indispensable seguir un método para cualquier género de análisis, pero no el mismo para todos; antes bien el uso, la reflexion, y las circunstancias de las diversas casos que se nos presenten nos guiarán desde luego á valernos de este ó del otro muy distinto de él. Todos sin embargo se parecen en que empiezan dividiendo en grupos todos los cuerpos existentes ó los que quieran descubrir; y en que despues dividen y subdividen las sustancias que hacen parte de ellos, para llegar por último á cada una de las que se deben poner en evidencia aisladamente.

Los métodos difieren entre sí ya por los reactivos de que se echa mano respectivamente, ya por el orden con que se emplean.

Para hallarse cada cual en estado de crearse métodos especiales de análisis, es necesario conocer antes á fondo un procedimiento analítico aplicable á todos los

casos posibles y probado por una larga esperiencia. Solo en estas circunstancias podremos apreciar las modificaciones susceptibles de hacerse en este método, y que pueden conducirnos al fin que deseamos con mas prontitud ó facilidad.

En esta segunda parte de la obra espondremos un método de análisis aplicable á todos los casos posibles; y tan sencillo como seguro y comprobado por la esperiencia.

Los cuerpos simples y compuestos de que se ocupará son los de que hemos hecho mencion en la pág. 8.

Como un sistema de análisis debe comprender todos los casos posibles, es claro que los cuerpos de que nos vamos á ocupar podrán estar unidos con cualesquiera otros, con tal de que no contengan materias orgánicas estrañas que con frecuencia encubren sus propiedades. Sin embargo se puede aplicar muchas veces esta marcha analítica al estudio de las sustancias minerales, aun cuando encierren materias orgánicas: y muy principalmente al caso en que siendo solubles en agua estas sustancias orgánicas produzcan una solucion incolora y trasparente. La esperiencia y la reflexion nos indicarán lo que se deberá hacer cuando hayamos de estudiar sustancias mucilaginosas ó de color oscuro. Por lo demas ya daremos (§ 132) las reglas y procedimientos que deberemos seguir en tales casos.

Dividiré en dos capítulos esta segunda parte de la obra.

En el primero ó sea la *parte práctica de la análisis*, desarrollaré un procedimiento que infaliblemente conduce al fin que nos proponemos. A primera vista parecerá que me he estendido demasiado en muchos puntos; pero he creido deberlo hacer asi en obsequio de la claridad. Sea lo que quiera, espero que el procedimiento de análisis que propongo no podrá menos de reconocerse como á propósito para conducirnos al resultado con la posible brevedad: lo cual es debido á que he separado con la mayor claridad los diversos casos á que pueden dar lugar todas las reacciones, de modo que no hay que atender mas que á los rasgos mas característicos y sobresalientes de estas. Como ademas cada número remite á otros, escuso molestar al lector con el estudio de todos los casos que no son aplicables al de que va tratando.

Esta instruccion práctica se subdivide en: 1.° ensayo preliminar: 2.° disolucion: 3.° investigacion especial: 4.° investigacion comprobante.

La tercera subdivision ó sea la investigacion especial, se divide á su vez en *Estudio de las combinaciones en que no se trata de poner en evidencia mas que una base y un ácido*: y en *Estudio de las combinaciones ó mezclas en que se deben buscar todos los cuerpos conocidos*; absolutamente lo mismo que si debieran encontrarse todos en ellas. Respecto de esta última seccion hay que observar que cuando por una prueba preliminar no hayamos podido cerciorarnos de la falta de algunos grupos de cuerpos, deberemos recorrer todos los párrafos á que remite la naturaleza de los fenómenos que se observan, sino queremos esponernos á perder uno ó mas cuerpos.

Cuando no se trate de conocer todas las partes constituyentes de una mezcla ó combinacion, sino que absolutamente no se quiera mas que manifestar la presencia de ciertas materias, se encontrarán facilmente los números correspondientes.

El segundo capítulo contiene una *Esplicacion del procedimiento práctico*: es decir la esposicion de los principios sobre que estriba la separacion de los cuerpos y su caracterizacion. Tambien se hallarán en él muchas adiciones al procedi-

...tivo práctico. Convendrá que el principiante estudie primero este capítulo, que puede considerarse como la clave del primero.

Al fin de la obra se indica el orden sucesivo mas conveniente bajo el que deben darse al alumno las esplicaciones para conducirle á fin de que pueda progresar con seguridad. Sigue un modelo del orden con que conviene formular los resultados obtenidos en esta investigacion. Y por último acompaña un cuadro que contiene las formas y combinaciones mas comunes de los cuerpos mencionados (página 8), con la indicacion de su solubilidad en el agua y en los ácidos.

El orden indicado para el estudio de las sustancias conducirá al principiante con prontitud y seguridad al conocimiento perfecto de la análisis cualitativa. El modelo del modo de espresar los resultados obtenidos, sirve para darle una idea general bien clara de los medios de que se ha valido para llegar á ellos; y el cuadro de solubilidad de los cuerpos será sin duda alguna útil á todos los que se ocupen á fondo esta parte de la química: los ácidos se penetrarán bien de su importancia cuando se hallen en el caso de determinar el modo con que estudian combinados entre sí los bases y los ácidos que hayan hallado. Por este medio recordarán fácilmente en la memoria cuáles son los ácidos que se pueden estar disueltos en presencia de tal ó cual base.

A continuacion viene el apéndice consagrado á la investigacion de los álcalis orgánicos. En él hemos reunido una materia enteramente especial necesaria para caracterizar esta clase de cuerpos tan singulares como importantes en medicina.

CAPITULO I.

Procedimiento práctico.

I. Pruebas preliminares.

§ 106.

Se compone por observar las propiedades físicas de la sustancia que se ha de analizar, á saber: el color, la figura, la dureza, el peso, el olor, etc. porque con frecuencia pueden suministrarnos algunos datos acerca de su naturaleza. Antes de pasar adelante se debe tener en cuenta la cantidad de sustancia de que podemos disponer, para arreglarnos de manera que haya para todos los tratamientos analíticos. Por lo general no debemos emplear mas la cantidad, sino cuando haya abundancia de ella, porque todo exceso es pérdida: antes bien se debe procurar en lo posible conservar siempre cierta porcion para los casos imprevistos y las investigaciones comprobantes.

§ 107.

A. El cuerpo analizable es sólido.

1. No es un metal ni una aleacion.

1. Si la sustancia está en polvo ó en cristales pequeñísimos se la puede examinar en este estado; pero si está en cristales gruesos ó en pedazos duros se debe reducir en lo posible cierta porcion á polvo fino.

2. Se calienta un poco de este polvo en una cucharilla de hierro á la *lámpara de alcohol*. Los fenómenos que presente pueden indicar con precision ó á lo menos verosímilmente, la naturaleza de los cuerpos que se hallan en él.

a. *El cuerpo no se altera.* Falta de sustancias orgánicas, de sales que contengan agua, de materias fácilmente fusibles y de cuerpos volátiles.

b. Se funde con facilidad y se solidifica despues de desprender vapores de agua. Sales que contienen, agua. Si el resíduo se funde á un calor mas intenso, se pasa á *c.*

c. Se funde sin desprender vapores de agua. Se pone un poco de papel en la masa fundida: si detona, es señal que contiene *nitratos*, ó como sucede, aunque rara vez, *cloratos.*

d. Se volatiliza total ó parcialmente. En el primer caso la mezcla no contiene bases fijas, y en el segundo tiene uno ó mas cuerpos volátiles.

a. No desprende olor. En este caso solo puede haber compuestos de amoniaco de mercurio ó de arsénico.

B. Se desprende olor. Si es olor de ácido sulfuroso indica la presencia del *azufre.* Si es olor de *yodo* y los vapores son violados se puede asegurar que existe este cuerpo en la mezcla en estado libre. Con la misma precision se puede determinar la presencia del *ácido benzoico* y de otros muchos cuerpos, simplemente por el olor de sus vapores.

c. El cuerpo es un polvo blanco que toma color amarillo cuando se calienta. Este caracter pertenece á los *óxidos cíncico, plúmbico y bismútico.* Los dos últimos permanecen amarillos despues que se enfrian, y el óxido cíncico recobra su color blanco primitivo.

f. La sustancia se carboniza. Hay materias orgánicas. Si antes de someter á la combustion la sustancia no hacia efervescencia con los ácidos, y la hiciese despues, será señal de que contenia *ácidos orgánicos unidos con álcalis ó con tierras alcalinas.* Si exala olor de *cianógeno* indica una combinacion de este cuerpo.

Debemos añadir que hay muchas sustancias que cuando se calientan se hinchan considerablemente: tales son el borax, y el sulfato alumínico: otras que decrepitan como el cloruro potásico y el sódico: etc. Pero estos caracteres no conducen á conclusiones tan generales ni tan seguras como los anteriores.

3. Se coloca un poco de la sustancia en un hoyo socavado en un carbon; y se dirige sobre ella la llama interior del soplete.

Como en este caso se producen la mayor parte de los fenómenos enumerados en el § 107, núm. 2, solo hablaremos aqui de los que son particulares de este tratamiento.

a. El cuerpo se volatiliza total ó parcialmente. Indica no solo las sustancias del párrafo 107, 2.°, *d*, sino tambien el óxido antimónico y algunos otros óxidos (V. § 107, 3.°, *d.* B). El óxido antimónico se funde antes de volatilizarse en forma de humo blanco. Añadiremos que la presencia de los ácidos arsenioso y arsénico se indica por un olor de ajos que se hace mas perceptible añadiendo sosa.

b. El cuerpo se funde y desaparece por entre los poros del carbon. Es indicio de la *presencia de los álcalis.* Se pone un poco del cuerpo pulverizado mojado con agua, en el anillo de un hilo de platino y se calienta á la punta de la llama interior del soplete. Si la llama esterior toma color *violado* será *potasa* sola si se tiñe de *amarillo, sosa ó mezcla de potasa y sosa*; porque basta una pequeñisima cantidad de esta última para dar color amarillo á la llama, á pesar de una gran proporcion de potasa en la mezcla.

c. Se depone sobre el carbon una materia blanca, infusible, inmediatamente ó despues de la fusion en el agua de cristalizacion: será indicio particular de los óxidos barítico, estróncico, cálcico, magnésico, alumínico, cíncico y del ácido silícico. *La estronciana, la magnesia y el cinc,* se distinguen de los otros por la

vivos de los colores que comunican á la llama del soplete. Se añade sobre la materia enrojecida hasta el rojo blanco una gotita de solucion de nitrato cobaltoso y se calienta fuertemente. Si la masa toma un hermoso color azul será *alúmina*, si rosa, *magnesia*; y si verde *cinc*. El nitrato cobaltoso tiñe tambien el ácido silícico de color azulado: pero debe tenerse cuidado de no confundir este color con el característico de la alúmina. Por otra parte es fácil reconocer el ácido silícico porque calentado fuertemente al soplete con carbonato sódico produce un vidrio verde trasparente que se forma con efervescencia. (§ 490. *b*). Su accion sobre la sal de fósforo es tambien muy marcada.

d. Se forma un residuo infusible de otro color, ó bien hay reduccion del metal con baño ó sin él. Se amasa un poco de este polvo con agua y se calienta sobre un carbon á la llama de reduccion.

c. Soplando con fuerza se obtiene un *glóbulo metálico* sin baño al reducir. Puede ser *oro, plata, estaño ó cobre*.

El platino, el hierro, el cobalto y el níquel tambien se reducen, pero nunca producen glóbulo metálico.

g. Se cubre el carbon de un baño al último tiempo que se forma el glóbulo metálico, ó sin formarse. Este baño puede proceder del bismuto, del plomo, del cadmio, del antimonio ó del cinc.

aa. Si el baño es blanco, puede proceder del antimonio ó del zinc: este último es amarillo mientras está caliente. El glóbulo de antimonio metálico desprende por largo rato, una despues de dejarle de calentar, un humo blanco, y al enfriarse se forman á su alrededor cristales de óxido antimónico. El antimonio metálico salta en pedazos por la percusion.

bb. Si el baño es mas ó menos amarillo ó pardo, *se debe al bismuto, al plomo ó al cadmio*. El baño de óxido cádmico tira al color naranjado: los del plomo y del bismuto pasan por enfriamiento del amarillo pardusco al amarillo claro. El cadmio se volatiliza en el momento de reducirse. Los glóbulos de plomo se aplastan con facilidad, al paso que los de bismuto se rompen por la percusion.

ii. Se funde un poco de la sustancia con una perla de sal de fósforo, y se expone por cortos momentos á la llama exterior del soplete.

ii. El cuerpo se disuelve en gran cantidad y fácilmente formando una perla transparente en caliente.

α. La perla se tiñe en caliente:

de azul que pasa al violado á la luz de una bugía: *cobalto*:

de verde que pasa á azul por enfriamiento, y á rojo á la llama de reduccion: *cobre*:

de verde especialmente en frio y sin añadirle á la llama de reduccion: *cromo*:

de pardo rojo que por enfriamiento se vuelve amarillo claro ó incoloro, y pasa al verde botella á la llama de reduccion: *hierro*:

de amarillo intenso ó rojizo que por enfriamiento se vuelve amarillo claro ó incoloro y que no se altera á la llama de reduccion: *níquel*:

de amarillo pardo que se vuelve amarillo claro ó incoloro por enfriamiento, y pierde enteramente el color á la llama interior, especialmente cuando la perla de ensayo se pone en contacto con un poco de estaño: y que pasa al gris lotoso por enfriamiento: *bismuto*:

de amarillo claro mas ó menos opalino, que se enturbia un poco por enfriamiento y toma color gris claro á la llama de reduccion: *plata*:

de rojo amatista pronunciado, especialmente despues de fria, manteniendose en perpetuo hervor á la llama esterior, é incolora á la interior, sin que la perla se manifieste bien trasparente: *manganeso.*

B. *La perla es incolora en caliente.*

Permanece trasparente despues de fria: *antimonio, alúmina, cinc, cadmio, plomo, cal ó magnesia.* Empleando gran cantidad de los cinco últimos, dan á la perla color blanco de esmalte: la perla de base de plomo se vuelve amarillenta cuando está saturada.

Toma color blanco de esmalte aun con poca cantidad de sustancia: barita ó estronciana.

b. El cuerpo se disuelve en corta cantidad y dificilmente.

a. La perla es incolora aun despues de fria: toma los caracteres de la perla de hierro, añadiendo un poco de óxido férrico: ácido silícico.

B. *La perla es incolora y permanece en tal estado aun despues de añadirle un poco de óxido férrico: estaño.*

c. El cuerpo no se disuelve y nada en la perla en forma de metal: oro ó platino.

Como muchas veces sucede que el cuerpo analizable está mezclado con otras sustancias muy diversas, es imposible deducir de estos ensayos consecuencias infalibles: por lo cual no deben emplearse sino como *ensayos generales.* Cuando por ellos se manifiestan caracteres que no pertenecen sino á dos ó mas grupos de cuerpos bien determinados, es claro que conducen á una conclusion bien facil.

II. El cuerpo es un metal ó una aleacion.

1. Se toma una pequeña porcion de él y se echa en agua acidulada con ácido acético.

a. Se desprende hidrógeno lo cual indica la presencia de un metal ligero ó del manganeso metálico. Por consiguiente las investigaciones especiales se dirigirán sobre los álcalis, las tierras y el manganeso.

b. No se desprende hidrógeno. Falta de metales ligeros. Omitiremos en la análisis subsiguiente los álcalis y las tierras alcalinas.

2. Se calienta la pieza de ensayo á la llama interior del soplete en un hueco socavado en un carbon y se observa si se funde, si produce un baño, si desprende olor, etc.

a. El cuerpo no se altera. Falta de antimonio, de cinc, bismuto, plomo, cadmio, estaño, mercurio y arsénico. Existencia posible de oro, plata ó cobre. Existencia probable de *platino, hierro, manganeso, niquel ó cobalto.*

b. Se funde el cuerpo sin producir baño y sin desprender olor. Falta de antimonio, de cinc, de plomo, de bismuto, de cadmio y de arsénico. Existencia de *oro, plata, cobre ó estaño.*

c. Se funde el cuerpo formando un baño sin desprenderse olor. Falta de arsénico. Existencia de *antimonio, cinc, bismuto, cadmio ó plomo.* (V. § 107, I, 3 *d* B.)

d. Se desprende olor de ajo. Arsénico. Segun los demas caracteres que ofrezca el ensayo se pasa al estudio de *a, b* ó *c.*

3. Se calienta al soplete un poco de sustancia en un tubo de vidrio cerrado por una estremidad.

a. No se sublima nada en las partes frias del tubo. Falta de mercurio.

b. Se forma algo de sublimado. Mercurio, cadmio ó arsénico. El sublimado producido por el primero está constituido por una porcion de *calomelanos* sumamente tenues, por lo que no puede confundirse con los sublimados que forman el cadmio y arsénico.

§ 108.

B. El cuerpo que se va á analizar es líquido.

1.° Se evapora una pequeña cantidad de él, en una cucharilla de platino ó en un crisol de porcelana, para ver si el líquido tiene ó no algun cuerpo en disolucion, en cuyo caso se estudia la naturaleza de este residuo, segun la marcha indicada en el § 107.

2.° Se ensaya con los papeles de tornasol.

a. Enrojece el papel azul. Este efecto puede ser producido por un ácido libre, una tal sal ácida, ó una sal metálica soluble en agua. Para distinguir el último caso de los otros dos, se echa en un vidrio de reloj un poco de líquido al que se añade una gotita pequeñísima de una solucion diluida de carbonato potásico, valiéndose al intento de una varilla de vidrio adelgazada por su estremidad. Si el líquido permanece claro, ó el precipitado formado se redisuelve por la agitacion, indica que nos hallamos en uno de los dos casos primeros, y en general solo tendrá interes el tercero cuando permanezca turbio. Es claro que cuando la solucion contenga un ácido libre ó una sal ácida, no se puede considerar como puramente acuosa, así es que en su análisis ulterior, deberemos investigar además de los cuerpos solubles en agua, los que lo son en los ácidos.

b. El papel rojo pasa al color azul. Este se observa en las sales libres ó carbonatadas, de los cuerpos alcalinos libres, los sulfuros alcalinos y de otra serie de sales que presenta siempre esta reaccion. Cuando el líquido contiene ácidos libres, los cuerpos que se hallan disueltos en él, pueden pertenecer lo mismo á la serie de cuerpos insolubles en agua que á la de los solubles. En el § 111, 1, 2, dirémos el medio de asegurarnos de ellos y cuales son los cuerpos que no deben hallarse en general en las soluciones alcalinas.

3.° Se procura descubrir por el sabor y olor del líquido, y si así no podemos conseguirlo mediante la destilacion, si el disolvente es agua, alcool, eter, etc. En caso de que no sea agua se evapora la solucion hasta sequedad y se trata el residuo segun queda dicho en el § 107.

4.° Cuando la solucion acuosa está ácida se diluye un poco en bastante agua. Si se vuelve lechosa, puede contener antimonio, bismuto ó estaño. Si el precipitado desaparece por una adicion de ácido tártrico se puede suponer la presencia del antimonio. Si no desaparece y se disuelve en poco de ácido nítrico, debe ser bismuto. La segunda se practica con el líquido primitivo con arreglo al § 110 ó al 111, segun que se suponga que contiene un solo cuerpo ó una mezcla de ellos.

II. Disolucion de los cuerpos ó su division por medio de diversos disolventes.

§ 109.

Los disolventes que se emplean para efectuar las divisiones entre los cuerpos simples combinados ó mezclados, son el agua, el cloruro hídrico y en algunos

casos el ácido nítrico. Segun el grado de solubilidad en estos líquidos se dividen en tres clases.

Primera clase.—*Cuerpos solubles en agua.*

Segunda clase.—*Cuerpos insolubles ó poco solubles en agua, pero solubles en el ácido cloridrico y el nítrico.*

Tercera clase.—*Cuerpos insolubles ó poco solubles en agua y en los ácidos nítrico y cloridrico.*

Siendo ventajoso disolver las aleaciones empleando un procedimiento algo diferente, indicaremos para su análisis un método particular. (§ 109. B)

Para operar la disolucion ó la separacion se procede del modo siguiente:

A. El cuerpo no es un metal ni una aleacion.

1.° Se pulveriza el cuerpo en cuestion y se hierven dos ó tres gramos de él con diez ó doce veces su volúmen de agua destilada en un tubo de ensayo espuesto á la lámpara de alcool.

a. Se disuelve todo. En este caso y teniendo en cuenta las reacciones indicadas en los ensayos preliminares (§ 108, 2) se deberá colocar el cuerpo en la primera clase. Se trata la solucion con arreglo al § 110 ó 117 segun que haya que estraer una ó mas bases ó ácidos.

b. Queda una parte insoluble despues de una ebulicion prolongada. Se deja sedimentar y se filtra, reteniendo en lo posible, toda la parte insoluble en el tubo. Se evaporan algunas gotas de la solucion filtrada y clara sobre una hoja de platino bien limpia. Si no deja resíduo es señal de que la sustancia es insoluble en agua á cuyo caso se opera con arreglo al § 109, 2. Si queda un resíduo indica que la sustancia es soluble en agua, á lo menos parcialmente. Se hierve otra vez con agua, se filtra y se reune esta solucion con la primera. Con arreglo á las circunstancias se trata este líquido segun el § 110 ó el 117. Se lava con agua el resíduo insoluble, y se trata con arreglo al § 109, 2.

2.° Se añade al resíduo hervido en agua clórido hídrico diluido; si no se disuelve, se hierve; si continua manteniendose insoluble á lo menos en parte, se decanta y se hierve el resíduo con clórido hídrico concentrado.

Entonces pueden ocurrir muchos fenómenos en los que se debe fijar bien la atencion, á saber: α. Una efervescencia que dá á conocer el ácido carbónico ó el súlfido hídrico (V. § 111, 2) β. Un desprendimiento de cloro que indica la presencia de peróxidos, de ácido crómico etc. γ. Un desprendimiento de ciánido hídrico, fácil de reconocer por su olor y que señala la presencia de los cianuros metálicos insolubles. Siendo ventajoso descomponer estos últimos siguiendo una marcha algo diferente, vease respecto de ellos el § 131.

a. Se disuelve totalmente en el clórido hídrico ó bien solo se separa azufre, que desde luego se reconoce por su combustibilidad, ó ácido silícico gelatinoso. Se procede segun las circunstancias con arreglo al § 113 ó al 118. El cuerpo pertenece á la segunda clase. Cuando se sabe que existe ácido silícico en la sustancia, ó bien se supone su presencia (§ 117, I, 4, *b.*) se evapora la solucion hasta sequedad, y el resíduo se trata á un calor suave por el clórido hídrico, despues por el agua y se filtra. El resíduo insoluble formado de ácido silícico, debe estudiarse con arreglo al § 100, *b*; y la solucion como hemos dicho arriba.

b. Deja un resíduo. Se pone á parte por ahora el tubo en que se halla el en-

seco hervido con clórido hídrico, y se procura disolver otro ejemplar del cuerpo, hirviendole con ácido nítrico, al que se añade agua despues.

a. Se disuelve enteramente, ó solo queda azufre sin disolver ó ácido silícico gelatinoso. Los cuales se separan; el cuerpo pertenece tambien á la segunda clase. Se conserva esta solucion para buscar en ella despues las bases, y se procede segun las circunstancias con arreglo á los párrafos 115 á 117, III. Cuando la sustancia contiene ácido silícico, es necesario evaporarla antes segun el núm. 2, a de este párrafo.

β. Despues de hervirla con ácido nítrico queda un residuo. Entonces pueden ocurrir los dos casos siguientes.

aa. Hay razones para creer que la sustancia no contiene mas que una base y un ácido, se añade al cuerpo agua regia y se pone á calentar.

aα. Se disuelve. Se trata la solucion segun el § 113.

aβ. No se disuelve. Se procede con arreglo al § 118, bb.

bb. Hay razones para creer que la sustancia está formada por la combinacion ó mezcla de muchos cuerpos. Para la *determinacion* de las bases se emplea la solucion en el clórido hídrico que hemos dejado aparte á un lado (§ 109, 2, *b*) Se la mezcla con el residuo insoluble, que se debe tratar con arreglo al párrafo 109, *b*, se hace hervir y se filtra hirviendo en un tubo que contenga agua. En seguida se hierve nuevamente el residuo con agua, se filtra y se añade este nuevo líquido tambien hirviendo al precedente. Cuando la sustancia contiene ácido silícico, es preciso evaporar su solucion hasta sequedad y tratar el residuo con clórido hídrico y despues con agua.

αα. El líquido filtrado se vuelve lechoso, lo cual descubre la presencia del *antimonio* ó del *bismuto*, ó deposita cristales delgados indicando la presencia del *plomo*. Se calienta añadiendole, si es preciso, un poco de clórido hídrico hasta que recobre su transparencia y se trata en seguida con arreglo al § 118.

ββ. Permanece el líquido transparente. Se evaporan algunas gotas de él para asegurarse de si el clórido hídrico ha disuelto algun precipitado. Si resulta un residuo se trata el líquido con arreglo al § 118.

2.° Si el clórido hídrico empleado ó hirviendo ha dejado algun residuo, se lava con agua y se le trata segun el § 130.

B. El cuerpo es un metal ó una aleacion.

El ácido nítrico es el que nos facilita el medio mas fácil de formar este grupo.

I.

Metales inatacables por el ácido nítrico. Oro y platino.

II.

Metales que ataca el ácido nítrico, pero cuyos óxidos no se disuelven en un esceso del mismo. Estaño y antimonio.

III.

Metales que ataca el ácido nítrico, y cuyos óxidos se disuelven en él formando nitratos: todos los demas.

Se echa un poco de ácido nítrico de la gravedad de 1,20 sobre un fragmento del cuerpo que se ha de ensayar y se calienta.

1.° *Se disuelve completamente sin adicion de agua ó con ella.* Falta de pla-

tino, de oro, de antimonio y de estaño. Se diluye una pequeña porcion en gran cantidad de agua.

a. Permanece el líquido trasparente. Se le añade un poco de ácido clorídrico. Si se produce un precipitado que no se redisuelve calentando el líquido, pero si despues de lavado en el amoniaco *es plata*. La solucion primitiva se trata con arreglo al § 118.

b. Se pone lechoso. Es señal de la existencia del *bismuto*. Se filtra y se ensaya el líquido filtrado como queda dicho (*a*) para investigar la plata. La solucion primitiva se trata segun el § 118.

2.° *Queda un residuo insoluble.*

a. Metálico. Se filtra y se ensaya el líquido á ver si tiene algo en disolucion, y se continua operando segun el § 109, B, 1. Se lava este resíduo metálico para privarle de todas las sales que pueda tener adheridas, se disuelve en agua régia y se echa cloruro potásico en parte de esta solucion, y sulfato ferroso en la otra. Si se produce precipitado amarillo en el primer caso es indicio de *platino*. Si negro en el segundo, de *oro*.

b. Blanco y pulverulento. Existencia *de antimonio ó de estaño*. Se filtra, y si el líquido contiene algo en disolucion se le trata con arreglo al § 109, B, 1.° Se lava el resíduo con cuidado y se calienta con una solucion saturada de bitartrato de potasa ó de ácido tártrico.

α. *Disolucion completa*: indica la presencia del *óxido antimónico* solo. Deberemos asegurarnos por la solucion del súlfido hídrico.

β. Si hirviendola con una nueva porcion de cremor de tártaro ó de ácido tártrico, queda todavia un resíduo blanco, no puede ser debido mas que al *estaño*. Se filtra y se añade á la solucion súlfido hídrico: si se produce un precipitado de color de naranja, es debido á la presencia del óxido antimónico. En todo caso conviene asegurarse de la presencia del óxido estáñico, mezclando el resíduo con cianuro potásico y sosa, y reduciendole despues al soplete. Compárese § 95, *c*, 7.

III. Investigacion especial.

Combinaciones en las que no hay que determinar mas que un ácido y una base, ó bien un metal y un metaloide.

A. CUERPOS SOLUBLES EN AGUA.

Investigacion de la base. (1)

§ 110.

1.° Se echa una corta porcion de clórido hídrico en un poco de la solucion acuosa.

a. No se forma precipitado. No existe seguramente plata ni óxido mercurioso, y probablemente tampoco óxido plúmbico. Se pasa al § 110, 2.

b. Se forma un precipitado. Se hacen dos porciones del líquido y se añade á una de ellas amoniaco en esceso.

α. *Desaparece el precipitado recobrando el líquido su trasparencia.* Era por consiguiente cloruro argéntico que indicaba la presencia de la *plata*. Para asegu-

(1) Los ácidos arsenicales tambien tendrán cabida en esta investigacion porque su determinacion se verifica al mismo tiempo que la de los metales.

rarse de ello se ensaya el líquido primitivo por el cromato potásico y el sulfh. hídrico. V. § 91, *a*, 3; y § 97, *b*, 6.)

β. *Se ennegrece el precipitado*... Es prueba de la existencia del *cloruro mercurioso* que el amoniaco transforma en óxido mercurioso. La presencia de este óxido que se reconoce por este medio, se comprueba ensayando la solucion primitiva con el cloruro estañoso y el cobre metálico (V. § 91, *b*).

γ. *No se altera el precipitado*. Debe haberse formado *cloruro plumbico* que ni se disuelve ni se descompone por el amoniaco. Por este medio se descubre el *plomo*; de cuya existencia nos aseguraremos, primero, disolviendo en gran cantidad de agua y calentando la segunda porcion del líquido que tenia en suspension el precipitado formado por el clórido hídrico, cuyo precipitado debe redisolverse si realmente está constituido por el cloruro plúmbico; y en segundo lugar, añadiendo á la solucion primitiva ácido sulfúrico (V. § 91, *c*.)

2.° Se echa en el líquido acidulado por el clórido hídrico una cantidad de sulfh. hídrico suficiente para que agitándolo se perciba su olor, y despues se calienta.

a. *Permanece el líquido claro*. Se pasa al núm. 3.° porque no contiene plomo, bismuto, cobre, cadmio, óxido mercúrico, oro, platino, estaño, antimonio, arsénico ni óxido férrico.

β. *Se produce precipitado*.

a. *Blanco*. Es debido á un sedimento de azufre que indica la presencia del *ácido férrico* § 86, *f*. Sin embargo, como hay otros cuerpos que tambien pueden originar este mismo sedimento de azufre, conviene en todo caso asegurarse de la presencia del óxido *férrico* por el amoniaco y el *cianuro ferroso potásico*, tratando con ellos el líquido primitivo. (V. § 89, *f*.)

β. *Amarillo*. Puede estar formado de *sulfuro cadmico*, *arsenioso* ó *estánico* y por consiguiente es indicio del cadmio, del arsénico ó del ácido estánico. Para distinguir entre sí estos tres cuerpos se añade un esceso de amoniaco á una porcion del líquido en que se halla suspendido el precipitado.

aa. *No desaparece*. Será *cadmio*, puesto que su sulfuro es insoluble en el amoniaco. Nos cerciorarémos de su presencia por el soplete. (§ 92, *d*.)

bb. *Desaparece*. Puede *estánico* ó *arsenico*. Se añade amoniaco al líquido primitivo.

aa. *Se forma un precipitado blanco*. Indica el *ácido estánico*, de cuya presencia nos aseguraremos reduciendo al soplete el precipitado con cianuro potásico y sosa segun el § 93, *a*.

bb. *No se produce precipitado*. Señal del *arsenico*. Para convencernos de su existencia se estrae en estado metálico de la sustancia primitiva ó del precipitado de sulfuro arsenioso que se mezcla con cianuro potásico y sosa. Tambien se puede comprobar calentando la sustancia primitiva con sosa á la llama interior del soplete. (§ 93, *d*.)

γ. *El precipitado es de color de naranja*. Es sulfuro antimonioso debido á la presencia del *ácido antimonioso*, que se comprueba reduciendo el metal al soplete. (§ 93, *a*).

δ. *El precipitado es pardo*. Es sulfuro *estánico* procedente del *ácido estánico*. Nos aseguraremos de su presencia ensayando una corta porcion de la solucion primitiva con el cloruro mercurico, y otra con el clórido áurico (§ 93, *b*.)

ε. *El precipitado es negro.* Puede estar formado por los súlfuros de plomo, de cobre, de bismuto, de oro, de platino ó de mercurio. Estos diversos casos se distinguirán ensayando el líquido primitivo del modo siguiente.

aa. Se toma una porcion y se añade ácido sulfúrico diluido. Si forma precipitado blanco es debido al *plomo*, de cuya presencia nos aseguraremos por el cromato potásico (§ 91, *c.*)

bb. Se añade á otra un esceso de amoniaco. Si se forma un precipitado azul soluble en un esceso de esta base tiñendo el líquido de un hermoso color de lapislázuli, indica la presencia del *cobre*. Nos cercioraremos de ello por el cianuro ferroso potásico. (§ 92, *b.*)

cc. Se trata otra con la potasa. Si da precipitado amarillo, será indicio del *óxido mercúrico*, lo que se comprueba por el cloruro estañoso y el cobre metálico. (§ 92, *a.*)

Se puede descubrir con mas prontitud la presencia del óxido mercúrico en la mezcla porque el precipitado que determina el súlfido hídrico no se vuelve inmediatamente negro, sino que siendo blanco al principio, amarillo despues, y naranjado en seguida, no pasa á negro sino mediante un gran esceso de súlfido hídrico. (§ 92, *a*, 3).

dd. Se evapora otra porcion de solucion primitiva en un crisolito de porcelana casi hasta la sequedad, y se echa este residuo en un tubo de ensayo mediado de agua. Si el líquido se enturbia es efecto de una sal básica de *bismuto*, de lo que nos cercioraremos por medio del soplete. (§ 92, *c.*)

ee. Se añade un poco de solucion de sulfato ferroso á una corta porcion del líquido primitivo: si se forma un precipitado negro muy fino es debido al *oro* metálico; cuya existencia comprobaremos ensayando al soplete este precipitado, ó tratando el líquido primitivo por el cloruro estañoso. (§ 94, *a.*)

ff. Se echa cloruro potásico en otra porcion del líquido primitivo. Si se produce un precipitado amarillo y cristalino, es debido al *platino* de lo que nos aseguraremos calentando el precipitado hasta el calor rojo. (§ 94, *b.*)

3.° A una porcion de la solucion primitiva se añade cloruro amónico, despues un esceso de amoniaco, y por último súlfuro amónico haya ó no producido precipitado el amoniaco.

a No hay precipitado. Se pasa al § 110, 4.°; porque no hay hierro, cobalto, niquel, manganeso, cinc, cromo ni alúmina.

b. Se forma precipitado.

α. *Negro.* Oxidos ferroso, niqueloso ó cobaltoso. Se añade potasa cáustica á una porcion del líquido primitivo.

aa. Se produce un precipitado blanco verdoso sucio de *óxido ferroso* que por su esposicion al aire toma rápidamente color pardo. Nos cercioraremos de ello por medio del cianoferrato potásico. (§ 89, *c.*)

bb. Se obtiene un precipitado verde claro que no muda de color por la accion del aire, *niquel*. Nos aseguraremos de ello por el amoniaco y una adicion de potasa (§ 89, *c.*)

cc. Resulta un precipitado azul celeste cuyo color se ensucia y toma viso violado cuando se hierve, *cobalto*. Se comprueba por el soplete. (§ 89, *d.*)

β. *No es negro.*

aa. Si tiene color de rosa bajo bien pronunciado es súlfuro manganoso que

indica la presencia del óxido manganoso de lo que nos cerciorarémos echando potasa en la solucion primitiva; ó bien por medio del soplete. (§ 89, *b*.)

55. Es verde azulado. Será hidrato crómico que indica la presencia del óxido crómico: se comprobará mezclando la solucion primitiva con la potasa ó al soplete (§ 89, *b*.)

cc. Es blanco. Entonces puede ser hidrato aluminico ó sílfuro cínico que indican los óxidos correspondientes. Para separar estos dos cuerpos se añade potasa cáustica, gota á gota, á una porcion de la solucion primitiva hasta redisolver el precipitado que se produzca: entonces se echa en

aa. una porcion de esta solucion sílfida hídrica, y si se forma un precipitado blanco indica la presencia del cinc, que se comprobará por medio del soplete con la solucion de cobalto. (§ 89, *a*.)

bb. En otra porcion de la misma solucion potásica se echa cloruro amónico: si se produce un precipitado blanco será debido á la alúmina de lo que nos cerciorarémos por medio del soplete con la solucion de cobalto (§ 89, *a*.)

Nota al § 110, 3, *b*, β.

Como el color de los precipitados procedentes de los cuerpos que se indican en el § 110, 3, *b*, β puede desfigurarse por efecto de la menor impuridad, será conveniente cuando se trate de un caso semejante operar del modo siguiente para buscar el manganeso, el cromo, el cinc y la alúmina.

Se añade un esceso de potasa á una pequeña cantidad del líquido primitivo.

aa. Si resulta un precipitado blanco, insoluble en un esceso del precipitante y que pasa rápidamente á pardo negro por la accion atmosférica, es debido al manganeso: lo cual se comprueba al soplete segun el § 89, *b*.

bb. Si el precipitado que se forma es soluble en un esceso de potasa, podrá ser ácido crómico, alumínico ó cincico.

aa. Se añade sílfido hídrico á una parte de la solucion potásica. Precipitado blanco, cinc.

bb. Cuando la solucion primitiva ó la solucion potásica aparecen verdes, y el precipitado formado por la potasa y soluble en un esceso del precipitante es azulado, es debido al ácido crómico: lo cual se comprueba hirviendo la solucion potásica, y tambien por el soplete. (§ 89, *b*.)

cc. Se añade cloruro amónico á la solucion potásica. El precipitado blanco que se origina indica la presencia de la alúmina, lo cual se reconoce por los caracteres indicados arriba.

4.° El líquido primitivo se trata por el cloruro amónico y el carbonato amónico adicionado con un poco de amoniaco cáustico y despues se calienta.

a. *No hay precipitado*. Falta de barita de estroncíana y de cal. Se pasa al § 110, 5.°

b. *Hay precipitado*. Señal de barita, estroncíana ó cal. Se echa una solucion de yeso en una porcion del líquido primitivo y se calienta.

α. *No se enturbia el líquido aun despues de 5 á 10 minutos. Cal*. Se comprueba con el ácido oxálico (§ 87, *c*.)

β. *El líquido no se enturbia al principio, pero sí á pocos instantes. Estroncíana*. Nos aseguramos de ello por la llama de alcool (§ 87, *b*.)

γ. *Se forma inmediatamente el precipitado. Barita*. Se comprueba por el flu cridrato silícico (§ 87, *a*).

5.° Se añade fosfato sódico á la porcion del núm. 4.° en que no se ha obtenido precipitado por el carbonato amónico despues de la adicion previa del cloruro amónico.

a. No hay precipitado, aun despues de agitar la mezcla. Falta de magnesia. Se pasa al § 110, 6.°

b. Se forma un precipitado de cristalitos sumamente tenues. *Magnesia.*

6.° Se evapora una gota de la solucion primitiva sobre una hoja de platino y se calienta hasta el calor rojo.

a. No queda materia fija. Por consiguiente se trata de descubrir el *amoniaco* añadiendo cal á la solucion primitiva y observando el olor y reacciones del gas que se desprende (§ 86, *c*).

b. Queda una sustancia fija. Potasa ó sosa Se echa ácido tártrico en una porcion del líquido primitivo, teniendo cuidado de concentrarle antes si está muy diluido, y se agita fuertemente.

α. No se produce precipitado ni aun despues de 10 á 15 minutos: es *sosa.* Se comprueba por el soplete y á la llama del alcool (§ 86, *b*).

β. Se forma precipitado en granos cristalinos. Es *potasa.* Se comprueba con el clórido platínico, el soplete y la llama del alcool. (§ 86, *a.*)

Combinaciones en las que no hay que determinar mas que un ácido y una base.

A. CUERPOS SOLUBLES EN AGUA.

Investigacion del ácido.

I. De un ácido inorgánico.

§ 111

En primer lugar se ve cuales son los ácidos que en union de la base hallada forman compuestos solubles en agua: lo cual frecuentemente suministra datos muy útiles para las investigaciones siguientes.

1.° Al buscar la base ya se ha reconocido la existencia de los ácidos arsenioso y arsénico, los cuales se distinguen entre sí por su accion sobre el nitrato argéntico y sobre la mezcla de potasa y de sulfato cúprico. (§ 95, *d* y *e*)

2.° Investigando las bases segun la marcha que hemos espuesto, se debe saber ya si la mezcla contiene *ácido carbónico, súlfido hídrico ó ácido crómico.* Los dos primeros se desprenden con efervescencia por la accion del clórido hídrico: y se distinguen entre sí por el olor, y en caso de necesidad se comprueba la existencia del ácido carbónico por el agua de cal (§ 100, *a*), y la del súlfido hídrico por una sal de plomo (§ 101, *e*). El ácido crómico se reconoce casi siempre por el color amarillo ó rojo que comunica al liquido primitivo, como tambien por el cambio de color y el depósito de azufre que produce en él el súlfido hídrico. Su presencia se comprueba por las soluciones de plomo y de plata (§ 97, *b*).

3.° Si el líquido está ácido se echa en él amoniaco, hasta neutralizarle ó volverle ligeramente alcalino: despues se echa cloruro barítico en una porcion de esta solucion.

a. Permanece el liquido trasparente; se pasa al § 111, 4. Falta segura de los ácidos sulfúrico, fosfórico y silícico. Falta probable de los ácidos oxálico y bórico. La duda que existe acerca de la presencia de estos dos últimos ácidos dimana de

...por sus combinaciones baríticas permanecen en disolucion por los sales amoniacales; y de que el barato barítico queda en disolucion en los líquidos diluidos.

b. *Se forma precipitado.* Se añade un esceso de clórido hídrico.

a. *Se disuelve.* No hay ácido sulfúrico. Se pasa al núm. 4.

y. *No se disuelve* ni aun en gran cantidad de agua. *Acido sulfúrico.*

4.° Se toma otra porcion del líquido despues de neutralizado ó vuelto ligeramente ácido, si estaba ácido, y se añade en el mismo tubo de ...moniaco cuando no contiene sales amoniacales.

a. *No hay precipitado.* Falta de los ácidos oxálico y fosfórico. Se pasa al § 111, 5.°

b. *Se produce precipitado.* Se añade un esceso de ácido acético.

a. *Se disuelve. Acido fosfórico.* Se comprueba por el sulfato magnésico y el amoniaco, por la solucion de plata y por el soplete. (§ 98, a.)

y. *No se disuelve.* Pero se cambia en disolvente bariuante en el clórido hídrico. Es por consiguiente *ácido oxálico*, lo que se comprueba por el ácido sulfúrico encontrado. (§ 99, c.)

5.° Se acidifica otra porcion con ácido nítrico y se trata por el nitrato argéntico.

a. *El líquido conserva su transparencia.* No queda duda de que no existe cloro ni yodo, y probablemente tampoco hay cianógeno. Destruimos probablemente por que entre los cianuros metálicos solubles, el de mercurio no se descompone por el nitrato argéntico. Pero como ya se conocen las bases que se hallan en la mezcla, se sabe si puede presentarse este cian. Para descubrir el cianógeno en tales circunstancias se procede segun hemos indicado en el § 101, *b*. La segunda se pasa al § 101, *c*.

b. *Se produce precipitado.* Se añade amoniaco en esceso.

a. *No se disuelve. Iodo.* Se comprueba su existencia por medio de la fécula. (§ 101, *c*.)

y. *Se disuelve.* Si se disuelve fácilmente, es probable que no haya argéntico, mientras que si la disolucion no se efectua mas con dificultad y solo despues que se ha añadido un gran esceso de amoniaco, debe ser cianuro. Para cerciorarse de la *presencia del cianógeno* se trata el líquido *primitivo* por el nitrato argéntico, y se observa de qué modo se comporta el precipitado argéntico cuando se calienta. (§ 101, *a*.) La existencia del cianógeno se demuestra añadiendo á la solucion primitiva, potasa, una solucion ferroso-férrica y clórido hídrico.

6.° Se echa sobre una porcion del cuerpo sólido ó del residuo del líquido evaporado hasta la sequedad, ácido sulfúrico en pequeña cantidad; despues se añade alcool y se enciende. Si ardiendo la mezcla, aparece la llama verde, es ácido bórico.

7.° *El acido nitrico* se ha reconocido ya en los ensayos preliminares (§ 107, 1, 2, *a*.) Se confirma su presencia por medio del sulfato ferroso y del clórido sulfúrico, como también por la solucion de índigo. (§ 102, *a*.)

8.° Por lo que hace á la determinacion de los cuerpos que se encuentran rara vez, hasta ó combinados, tales como los ácidos *clórico*, *fluorídrico*, *silícico* ó el *bromo*, remito al lector al final del § 126.

Combinaciones en que hay que determinar una base y un ácido ó un cuerpo semejante.

A. CUERPOS SOLUBLES EN AGUA.

Investigacion del ácido.

II. DE UN ÁCIDO ORGÁNICO.

§ 112.

1.° Se añade amoniaco á una porcion de la solucion acuosa hasta que se vuelva ligeramente alcalina, y despues cloruro cálcico. En el caso en que la solucion esté neutra se debe echar cloruro amónico antes que el cloruro cálcico.

a. No hay precipitado aun despues de agitar fuertemente la mezcla y de dejarla en reposo por algunos minutos. Falta de los ácidos oxálico y tártrico. Se pasa al § 112, 2.

b. Hay precipitado. Se echa en una nueva porcion de la solucion acuosa un esceso de agua de cal y despues sobre el precipitado que se forma una solucion de cloruro amónico.

α. Desaparece el precipitado. Existencia del *ácido tártrico* de la que nos cercioraremos por medio del acetato potásico; y con mas seguridad aun por el modo de comportarse el precipitado formado cuando se trata por la potasa cáustica. (§ 103, *b.*)

β. No desaparece el precipitado. Acido oxálico. Se comprueba con el ácido sulfúrico concentrado. (§ 99, *c.*)

2.° Se hierve el líquido del núm. 1, *a*, por algun tiempo y durante la ebulicion se añade de nuevo un poco de amoniaco.

a. Permanece trasparente. No hay ácido cítrico. Se pasa al § 112. 3.

b. Se enturbia y se forma un precipitado. Es ácido cítrico.

3.° Se añade alcool al líquido del núm. 2; *a.*

a. Conserva su trasparencia. No hay ácido málico. Se pasa al § 112, 4.

b. Se forma precipitado. Acido málico. Se comprueba su existencia con el acetato plúmbico. (§ 103, *c*).

4.° Se toma una nueva porcion de la solucion primitiva y se neutraliza esactamente, en caso de que no esté neutra, con amoniaco ó clórido hídrico; y despues se añade una solucion de cloruro férrico.

a. Se forma un precipitado voluminoso, pardo de canela ó amarillo sucio. Se lava, se calienta con amoniaco, se filtra, se concentra y se divide en dos porciones. En la primera se echa un poco de clórido hídrico; en la otra alcool y cloruro barítico. Si en aquella se produce precipitado es indicio de la existencia del *ácido benzoico.* Cuando el cloruro barítico ocasiona tambien precipitado descubre el ácido *sucínico.* (V. § 104, *a* y *b.*)

b. El líquido toma un color rojo oscuro bastante intenso; hirviendole por mucho tiempo se separa un precipitado pardo rojo claro. Acido acético ó fórmico. Se calienta con ácido sulfúrico y alcool (§ 105, *a*) una porcion de la sal sólida ó del residuo de la solucion evaporada despues de neutralizada por la potasa en el caso de estar ácida. Entonces se reconoce el *ácido acetico* por el olor de eter acético que se exala.

La presencia del *ácido fórmico* se debe deducir cuando no se ha descubierto

ácido acético por medio del nitrato argéntico ni del cloruro mercúrico (§ 105, 4.)

Combinaciones en las que hay que determinar una base y un ácido ó un cuerpo análogo.

A. CUERPOS INSOLUBLES Ó POCO SOLUBLES EN EL AGUA; SOLUBLES EN LOS ACIDOS CLORHÍDRICO Ó NÍTRICO, Ó EN EL AGUA REGIA.

Investigacion de la base. (1)

§ 113.

Se diluye en agua (2) una parte de la solucion hecha en los ácidos clorhídrico nítrico ó agua regia y se procede á investigar en ella las bases con arreglo al § 110, empezando por el núm. 1 cuando la solucion es nítrica, y por el 2 cuando contiene cloruro hídrico. En este modo de operar se debe fijar bien la atencion en lo siguiente. Tratándose de un *cuerpo soluble en agua*, si durante la marcha analítica, despues de neutralizar por el amoniaco el ácido que existia ya ó que se habia añadido, se obtiene mediante el sulfuro amónico un precipitado blanco, no puede estar constituido mas que por el sulfuro cíncico ó por la alúmina como ya hemos visto § 110, 3, *b*, *g*, *cc*. No sucede lo mismo cuando *el cuerpo es insoluble en agua*, pero que en cambio se disuelve en el cloruro hídrico. El precipitado blanco que entonces produce el sulfuro amónico en presencia de un esceso de sal amoniaco puede provenir tambien de algunas fosfatos de tierras alcalinas ó de los oxalatos de cal, de baryta ó de estroncianas, como tambien de algun fluoruro de las tierras alcalinas (3). Por consiguiente si al analizar una solucion acida en las circunstancias indicadas arriba y segun la marcha trazada en el § 110, 3, *b*, *g*, *cc*, se obtiene un precipitado blanco se deberá tratar del modo siguiente. Se toma un poco de la solucion hidroclórica primitiva y se mezcla en ella ácido tártrico y despues un esceso de amoniaco.

1.° *El precipitado que se forma se disuelve en un esceso del precipitante.* Falta de todas tierras alcalinas térreas. Existencia del cinc ó de la alúmina, los cuales se distinguirán entre sí añadiendo un poco de potasa á la solucion primitiva y tratando el todo por el sulfuro hídrico y el cloruro amónico, como se ha dicho en el § 110, 3, *b*, *g*, *cc*. La alúmina puede haber estado en el líquido en estado de *fosfato* y haberse precipitado bajo la misma forma, lo cual se conocerá echando sulfato magnésico en la solucion nítrica no precipitada por el amoniaco. En caso de que el líquido contenga ácido fosfórico, se formará un precipitado de fosfato amónico magnésico que por lo comun no aparece sino al cabo de cierto tiempo.

2. *El precipitado formado no se disuelve en un esceso de amoniaco.* Despues de saturar con la potasa la mayor parte del ácido existente en una porcion de la solucion primitiva, se añade acetato potásico, en seguida cloruro cálcico, y algunas gotas de ácido acético, cuando el último haya originado un precipitado.

a. *El precipitado no se redisuelve.* Existencia de un *oxalato*. Se calcina un poco de la sustancia primitiva, y el residuo se disuelve en el cloruro hídrico, el cual desprende ácido carbónico con efervescencia, si hubo sólido cálcico. En la solucion

(1) En este capítulo hablaremos tambien de algunas sales ó las que mas directamente se mencionan aquí.

(2) Si el líquido se enturbia ó precipita por la adicion del agua se separa de los residuos insolubles, procede á estudiar, § 7 párrafo 4.°, 4.

(3) Véase respecto de las combinaciones del flúor el final del párrafo 1.°

se descubre la barita y la estronciana por medio de la solucion de yeso; y la cal por el oxalato amónico.

b. *El precipitado se redisuelve.* Se echa una gota de cloruro férrico en una porcion del líquido adicionado con acetato potásico. Si se forma un precipitado en copos indicará la presencia del *ácido fosfórico*. En la solucion primitiva se busca la barita y la estronciana por medio de la solucion de yeso; la cal por el oxalato amónico en cantidad suficiente; y el sulfato magnésio por el amoniaco.

Combinaciones en que hay que determinar un ácido y una base, ó un cuerpo semejante.

B. CUERPOS INSOLUBLES Ó POCO SOLUBLES EN AGUA: SOLUBLES EN LOS ÁCIDOS CLORÍDRICO Ó NÍTRICO Ó EN AGUA RÉGIA.

Investigacion del ácido.

I. De un ácido inorgánico.

§ 114.

1.° En este grupo de cuerpos no puede encontrarse el ácido clórico por que todos los cloratos son solubles en agua. Tambien se puede omitir en general hacer indagaciones en busca del ácido nítrico, por que la mayor parte de sus sales son igualmente solubles en agua, siendo muy contadas las escepciones de esta regla general. La que con mas frecuencia se encuentra es el nitrato bismútico básico. La presencia del ácido nítrico en estas combinaciones se indica con facilidad haciendolas detonar sobre las ascuas: y aun se consigue con mas seguridad fundiendolas con cianuro potásico (§ 102, *a*,) para que produzcan una esplosion. Respecto de los cianuros metálicos insolubles en agua, vease el § 131.

2.° Al investigar las bases ya se deben haber descubierto los ácidos arsenioso, arsénico, carbónico, sulfídrico y crómico. Este último se descubre ademas por el color amarillo ó rojo que comunica á la mezcla en que se halle; por el cloro que desprende cuando se hierve con el clórido hídrico; y por la presencia del óxido crómico en esta solucion. El método mas seguro para cerciorarse de la presencia, del ácido crómico, y al mismo tiempo aplicable á todos los casos, consiste en fundir la mezcla con un poco de carbonato sódico y salitre (§ 97, *b*). Tambien se debe haber descubierto el ácido silícico por el ensayo preliminar (§ 107, I, 4, *b*, *α*,) ó al tiempo de su disolucion (§ 109, A, 2, *a*.)

3.° Se hierve un poco de la sustancia con ácido nítrico.

a. Si se desprende óxido nítrico, el cual se manifiesta por los vapores rutilantes de ácido hiponítrico que forma en contacto del aire, podemos asegurar la presencia de un *sulfuro* metálico: si se desprende ácido carbónico, será indicio cierto de un *carbonato*. Facilmente nos cerciorarémos de la presencia de los sulfuros metálicos ensayando su solucion nítrica por el cloruro barítico que en tales casos ocasiona un precipitado de sulfato barítico insoluble aun en gran cantidad de agua. Por el soplete tambien podemos reconocer con igual seguridad los sulfuros metálicos. (§ 101, *c*, 4 y 5.)

b. Si se desprenden vapores violados, proceden de un *yoduro* metálico, de lo que podemos convencernos por medio del papel almidonado (§ 101, *c*.)

4.° Cuando en la solucion nítrica se forma un precipitado insoluble, se debe filtrar parte del líquido, diluirle en agua y añadirle nitrato argéntico. Si se produce

un precipitado blanco, fusible sin descomponerse, y soluble en el vinagre será debido á la existencia del *cloro*.

5.° Se hierve un poco del cuerpo que se ensaya, con clorido hídrico, se filtra si es necesario, se diluye en agua y se añade nitrato bárico: si se forma un precipitado blanco insoluble aun en gran cantidad de agua será efecto de la presencia del *ácido sulfúrico*.

6.° Se reconoce el ácido bórico con arreglo al § 111, 6.

7.° En caso de no haber encontrado ninguno de los ácidos que acabamos de enumerar, hay motivo fundado para creer que existe *ácido fosfórico* ó *oxálico*, ó que no hay ningun ácido. Si el ácido fosfórico estuviese unido con una tierra alcalina, y el ácido oxálico con la sosa, la barita ó la estroncíana, ya se los habrá descubierto al investigar las bases (§ 114). Por consiguiente no se deberá tomarlos en consideracion sino cuando se haya encontrado alguno de los bases que acabamos de citar. Estos ensayos se deben practicar con el líquido de que se han separado los metales pesados, bien sea de una solucion ácida por el súlfido hídrico, ó de una solucion alcalina por el sulfuro amónico, y se hacen en él dichos dos ácidos segun el § 111, 4.

8.° Para descubrir el *bromo* y el *fluor*, vease el final del § 126.

Combinaciones en las que hay que determinar una base y un ácido.

B. CUERPOS INSOLUBLES Ó POCO SOLUBLES EN AGUA; SOLUBLES EN LOS ACIDOS.

Investigacion del ácido.

II. De un ácido orgánico.

§ 115.

1.° Se disuelve un poco del cuerpo analizable en la menor cantidad posible de clorido hídrico. Se queda un residuo si *debe* contar para ver si se debe al *ácido benzóico*. Se echa en la solucion un esceso de carbonato potásico, se hierve por algun tiempo y se filtra; por cuanto medio todo el ácido orgánico queda en la solucion filtrada, unido con la potasa. Se satura exactamente la solucion con el clorido hídrico y se ensaya el líquido con arreglo al § 112. No hay para que buscar el ácido fórmico, porque todas sus sales son solubles en agua.

3.° El ácido sulfúrico y el alcool son los medios de descubrir con mas facilidad el *ácido acético* por el procedimiento descrito en el § 105, *a*.

Combinaciones en que hay que determinar una base y un ácido ó un cuerpo semejante.

C. CUERPOS INSOLUBLES Ó POCO SOLUBLES EN AGUA, LOS ACIDOS CLORÍDRICO Y NÍTRICO Y EL AGUA RÉGIA:

Investigacion de la base y del ácido.

§ 116.

Comprendemos bajo este epígrafe los *sulfatos bárico, estroncío y calcio*, el *ácido silícico*, el *sulfato plumbico y los cloruros plumbico y argentico*, porque todos los compuestos á que hacia este artículo son los que se encuentran con mas frecuencia; remitiendonos respecto de los demas al § 130.

El sulfato cálcico y el cloruro plúmbico no son insolubles en agua: el sulfato plúmbico es soluble en el clórido hídrico. Sin embargo como estas sustancias son tan poco solubles que rara vez se consigue disolverlas totalmente, hablaremos tambien de ellas en este artículo, á fin de que en caso de haberse sustraido á nuestras investigaciones en las soluciones acuosas ó ácidas se los pueda por lo menos descubrir ahora.

1.° Se echa sulfuro de amoniaco en una pequeña cantidad de la sustancia.

a. Se ennegrece. Presencia de una *sal plúmbica* ó de *cloruro argéntico*. Se toma un poco mas de la sustancia y se pone en digestion por algun tiempo con sulfuro de amoniaco. Por este medio se descompone la sal metálica, con cuya base se produce un sulfuro insoluble, mientras que su ácido queda en disolucion unido con el amoniaco y el sulfuro amónico. Se filtra, se lava el sulfuro metálico, se le disuelve en ácido nítrico y despues se procura descubrir el *plomo*, por medio del ácido sulfúrico; y la *plata* por el clórido hídrico y en seguida por el amoniaco. Despues de saturar con el clórido hídrico el esceso de sulfuro amónico en el liquido filtrado y de hervirle, se trata una parte por el cloruro barítico para buscar el *acido sulfúrico* y á la otra despues de acidularla con ácido nítrico y hervirla se le añade nitrato argéntico para buscar el *clórido hídrico*.

b. Permanece blanca. Falta del óxido de un metal pesado. Se mezcla una corta porcion de la sustancia finamente pulverizada con cuatro veces su peso de una mezcla de carbonatos sódico y potásico, se espone todo á la lámpara de alcool de Berzelius en un crisolito de platino hasta fundirlo, y se hierve en agua la masa fundida.

α. *Se disuelve totalmente. Acido silícico.* Se le busca sobresaturando su solucion con clórido hídrico y evaporandola hasta la sequedad con lo que la sílice se hace insoluble, quedando de consiguiente por residuo cuando se trata por agua la masa procedente de la evaporacion. Este residuo calentado fuertisimamente al soplete con sosa produce un vidrio claro é incoloro (§ 100, *b*).

β. *Queda un residuo blanco, procedente del sulfato de una de las tierras alcalinas.* Se filtra y despues de acidular con ácido clorídrico el líquido filtrado y de diluirle en agua; se busca en él el ácido sulfúrico por medio del cloruro barítico. Se lava perfectamente el residuo blanco debido al carbonato de la tierra alcalina que se disuelve en un poco de clórido hídrico diluido. En esta solucion se procede á buscar la barita, la estronciana y la cal, con arreglo al § 110,4.

Combinaciones en las que hay que determinar todas las bases, acidos, metales, y metaloides que juegan mas frecuentemente.

A. CUERPOS SOLUBLES Ó INSOLUBLES EN AGUA, PERO SOLUBLES EN LOS ACIDOS CLORÍDRICO Y NÍTRICO.

Investigacion de las bases (1).

§ 117.

Para la investigacion de las bases hemos reunido, segun se ha visto, en un mismo capítulo todas las combinaciones de las clases I. y II. § 109, por que la marcha que hay que seguir en este caso es, con corta diferencia, la misma para unas que para otras. Sin embargo, para mayor facilidad hemos encerrado entre paréntе-

1 En esta seccion se deberán tener en cuenta los acidos arsenicales y algunas sales porque es imposible separarlos de ella.

sis los artículos que no hacen referencia mas que á los cuerpos insolubles en agua, y solubles en los ácidos clorídrico y nítrico, á fin de prescindir de ellos cuando se trate de la investigacion de sustancia soluble en agua.

I. La solucion es puramente acuosa.

Se echa en ella un poco de clórido hídrico:

1.° *La solucion era antes acida ó neutra.*

a. No hay precipitado. Falta de plata y de óxido mercurioso. Se pasa al § 118.

b. Hay precipitado. Se prosigue añadiendo gota á gota clórido hídrico, hasta que deje de formar precipitado, despues se añaden otras 6 ú 8 gotas, se agita fuertemente y se filtra. El precipitado producido por el clórido hídrico, puede estar formado de *cloruro argéntico, mercurioso, plúmbico*, de una *sal antimónica básica*, ó por último de *ácido benzóico*. Siguiendo exactamente el procedimiento de análisis no pueden quedar en el filtro mas que los *tres primeros* de estos compuestos, (como tambien ácido benzóico, del que por ahora no nos ocuparemos), puesto que la sal antimónica básica es soluble en el exceso de ácido clorídrico añadido. Se lava dos veces con agua el precipitado sobre el filtro y despues se trata el líquido filtrado con el agua de lacion con arreglo al § 118.

Si al caer el agua de lacion en el líquido filtrado ántes lo enturbia, lo cual es indicio de combinaciones bismúticas, antimónicas ó estañosas, no por ello se dejará de tratar con arreglo al § 118.

En cuanto al precipitado que queda sobre el filtro, se trata del modo siguiente:

a. Por tercera vez se lava *sobre el filtro* con agua hirviendo y en el líquido filtrado se investiga *el plomo* por medio del ácido sulfúrico. Si no se produce precipitado es indicio de que el obtenido antes por el clórido hídrico no contiene plomo; pero no se crea por esto que no pueda haberlo en el líquido, porque las soluciones plúmbicas muy diluidas no se precipitan por el clórido hídrico.

β. Se echa amoníaco sobre el precipitado que existe todavía en el filtro despues de haberlo lavado tres veces. si se vuelve negro ó gris, indica la existencia del *óxido mercurioso.*

γ. Se echa ácido nítrico en la solucion amoniacal procedente de *β*: si resulta un precipitado blanco cuajoso, es debido á *la plata*. Cuando el precipitado contiene plomo, la solucion amoniacal casi siempre se enturbia por efecto de una sal plúmbica básica que tiene en suspension, lo cual no influye en la determinacion de la plata, pues que desaparece con el ácido nítrico.

2.° *La solucion acuosa estaba antes alcalina.*

a. El clórido hídrico añadido en suficiente cantidad para acidularla fuertemente no desprende gas, ni determina precipitado, ó si se forma se redisuelve en un esceso de acido. Se pasa al § 118.

Ahora se deben tener en cuenta los compuestos insolubles en el agua y solubles en los ácidos, cuyo nombre está entre paréntesis.

b. El clórido hídrico produce un precipitado insoluble en un esceso de este acido aun con ayuda de la ebulicion.

α. No se desprende al mismo tiempo ni sulfido, ni cianido hídrico. Se filtra y se trata la solucion con arreglo al § 118.

αα. El precipitado blanco. No puede estar formado mas que de *cloruro ó sulfato plúmbico ó de cloruro argéntico.* Se hierve en él las lanas y los tejidos de

estos compuestos con arreglo al § 130, teniendo presente, si se encuentra cloruro plúmbico ó argéntico, que pueden haberse formado por efecto del tratamiento seguido con la sustancia que se ensaya.

bb. El precipitado es amarillo ó naranjado. No puede ser mas que *súlfido arsenioso.* Si no se ha hervido suficientemente y con clórido hídrico bien concentrado, puede contener tambien *súlfido antimonioso ó estañico*, mantenidos en disolucion en el líquido alcalino por el amoniaco, el borax, el fosfato sódico ó cualquiera otra sustancia alcalina á escepcion de los súlfuros y de los cianuros metálicos. Se ensaya con arreglo al § 119.

β. Se desprende al mismo tiempo súlfido hídrico, pero no *ciánido hídrico* (1).

aa. El precipitado que es de color blanco puro es debido á un sedimento de azufre. Indica la presencia de un *polisulfuro alcalino*; se filtra y se pasa al § 121, teniendo presente que de todos los cuerpos que hacen parte de él, solo pueden existir aquí los óxidos de los metales terreos y ligeros.

bb. El precipitado es de color. Se puede deducir la existencia de una *sulfosal* metálica, es decir, de la combinacion de una sulfo-base alcalina con un sulfido metálico. Puede pues, estar formado este precipitado de *súlfido aurico, platínico, antimónico, arsenioso ó arsénico.* Tambien puede contener *súlfuro mercúrico* que es soluble en el súlfuro potásico; ó *súlfuro cúprico* que es un poco soluble en el súlfuro amónico. Se filtra, y despues se trata la solucion como queda dicho en *aa*, y el precipitado segun el § 118, 3.

γ. Se desprende al mismo tiempo cianido hídrico, acompañado ó no de súlfido hídrico. Tenemos por consiguiente un *cianuro alcalino* y un *sulfuro tambien alcalino*, cuando se desprende juntamente súlfido hídrico. En este caso el precipitado puede contener ademas de las combinaciones que hemos espuesto en *α* y en *β* otras muchas tales como el súlfuro cúprico, los cianuros niqueloso y argéntico, etc. Se añade mas clórido hídrico y se hierve hasta que no se desprenda ciánido hídrico. Despues se trata esta solucion ó el líquido separado de ella por filtracion del residuo amarillento que puede haberse formado, con arreglo al § 118, y se examina este residuo segun el § 130.

c. El clórido hídrico no produce precipitado estable, pero sí un desprendimiento de gas.

α. El gas que se desprende tiene olor de súlfido hídrico, lo cual indica *un sulfuro alcalino simple.* Se procede como en los casos anteriores en *b, β, aa.*

β. El gas que se desprende es inodoro. Es ácido carbónico, procedente de un carbonato alcalino. Se pasa al § 118.

γ. El gas que se desprende tiene olor de ciánido hídrico. Sea que se desprenda ó no al mismo tiempo súlfido hídrico ó ácido carbónico, indica siempre la presencia de un *cianuro alcalino.* Se hace hervir hasta que se haya desprendido todo el ciánido hídrico, y en seguida se pasa al § 118.

II. La solucion es clorídrica.

Se la trata con arreglo al § 118.

III. La solucion es nítrica.

Se diluye una corta porcion en una gran cantidad de agua.

1 Si el olor que se desprende dejase duda sobre la presencia ó la falta del cianido hídrico no habria mas que añadir cromato potásico a otra pequeña porcion de sustancia antes de la adicion del clórido hídrico.

1.° *Permanece clara.* Se le añade clórido hídrico.

a. *No produce precipitado. No hay plata.* Se trata la solucion segun el § 118.

b. *Se forma precipitado.* Si no se [illegible] el líquido para despues de lavada la [illegible] en el amoniaco, es *plata*. Se trata la solucion principal con arreglo al § 118.

2.° *Se vuelve lechosa. Bismuto ó antimonio.* Se filtra y se busca la plata en el líquido filtrado, con arreglo al §. 117, III, 1. Se trata la solucion principal segun el §. 118.

§. 118.

La mas leve porcion de la solucion turbia y trasparente, se echa clórido hídrico hasta que desprenda olor por la agitacion y se calienta.

a. *No se forma precipitado aun despues de algun tiempo.* Se pasa al § 121, porque el líquido no contiene plomo, bismuto, cadmio, cobre, mercurio, oro, platino, antimonio, estaño, ni arsénico (1). Además [illegible] la prueba de la falta del óxido férrico y del ácido crómico. Cuando la solucion contiene mucho ácido libre, los sulfuros metálicos no se sedimentan inmediatamente.

b. *Se forma un precipitado.*

aa. *Blanco puro, ligero,* no pulverulento y que no desaparece por la adicion [illegible] clórido hídrico. Es un depósito de azufre que indica la presencia del *óxido férrico* en el líquido (2). Todos los demas metales del § 118, *a*, no pueden hallarse en él. Se trata la solucion principal con arreglo al § 121.

bb. *Es de color.* Se echa en la parte mayor de la solucion ácida [illegible] sulfídrico en exceso, se deja hasta que [illegible] y se forma un precipitado cuando se añade nueva cantidad, se calienta casi hasta ebullicion y se agita fuertemente por algun tiempo. Es mejor en muchos casos, especialmente cuando se sospecha la presencia del arsénico en la mezcla, hacer pasar una corriente de gas sulfídrico por la solucion diluida.

1.° *El precipitado es de color amarillo puro.* No puede ser debido mas que á los óxidos arsenioso y arsénico, ó á los óxidos estáñico ó cádmico. Se separa el precipitado (2) del líquido, que deberá estudiarse con arreglo al § 121. Se lava y se pone en digestion una pequeña cantidad con amoniaco.

a. *El ensaye se disuelve enteramente.* Falta de cadmio. Se trata el precipitado restante segun el § 119, 1, para descubrir el estaño y el arsénico.

b. *Queda una materia amarilla aun despues de añadir una nueva cantidad de amoniaco y de calentar ligeramente la mezcla. Cadmio.* Se trata todo el precipitado como la prueba de ensaye, se lava y se añade un exceso de clórido hídrico á la solucion filtrada. Si no se produce precipitado es prueba de que el cadmio anteriormente solo estaba constituido por el sulfuro de cadmio: si se forma, puede ser debido al óxido estáñico ó al arsénico. Se ensaya segun el § 119, 1.

1) Para asegurarse bien de la falta de los demas arsenicales se debe dejar por mucho tiempo la prueba de ensaye en reposo, y añadir [illegible] veces del sólido hídrico y, por [illegible] ; el ensaye primeramente [illegible] el exámen en la mezcla.

2) Cuando [illegible] sulfuros, yódico y cromico [illegible] no forman precipitado en el ensaye de sustancias inorgánicas, estas contienen [illegible] arsénico y cromo, o cromo solo, en forma [illegible] un precipitado de azufre. Cuando la solucion contiene ácido crómico, se colora [illegible] pasa á verde, y se advierte que se separa [illegible] color verde; lo cual indica una [illegible] á parar á los precipitantes.

3) El modo mas sencillo de separar un precipitado del líquido que casi siempre hay sobre [illegible] de ensayar, es agitarlo enérgicamente, se deja [illegible] sedimentar. Lo cual suele facilitarse [illegible] lava y agitando fuertemente. Entonces se decanta el líquido que sobrenada echandolo sobre un filtro de modo que el precipitado quede en el tubo de ensaye donde se le lava por decantacion.

2.° *El precipitado es rojo naranjado ó amarillo naranjado*: es indicio del antimonio igualmente que del estaño, cuando existe en la mezcla en estado de óxido estáñico: y tambien del arsénico y del cadmio. Se separa este precipitado de la solucion para estudiarla segun el § 121; se lava y se pone en digestion parte de él con sulfuro amónico que contenga un esceso de azufre.

a. Se disuelve completamente. Falta de cadmio. Se trata el resto del precipitado con arreglo al § 119, 2.

b. Queda un residuo amarillo despues de una larga digestion y de añadir nuevamente sulfuro amónico. Cadmio. Se trata todo el precipitado como el cuerpo que se analiza. Se separa el líquido del sulfuro cádmico, se trata la solucion filtrada con un ligero esceso de clórido hídrico; y el precipitado que se produzca con arreglo al § 119, 2.

3.° *El precipitado es de color oscuro, pardo ó negro.* Se separa por decantacion el líquido del precipitado teniendo cuidado de no echar sobre el filtro mas que la parte que sobrenada, y se estudia este líquido con arreglo al § 121. Se lava el precipitado obtenido de este modo con agua; y sobre una pequeña porcion de él se echan algunas gotas de sulfuro amónico que contenga un esceso de azufre procedente de haber estado espuesto á la accion del aire, ó de habersele añadido y tenido en digestion con él por algun tiempo (1).

a. Se disuelve el precipitado enteramente en los súlfuros amónico ó potásico. Es prueba de que no existe cadmio, plomo, bismuto, cobre ni mercurio; por lo cual se puede pasar por alto el § 120. Se trata con arreglo al § 119 el resto del precipitado, del que se pone un poco en digestion con súlfuro amónico.

b. No se disuelve ó lo verifica incompletamente. Se diluye en 4 ó seis partes de agua, se filtra el líquido y se añade un esceso de clórido hídrico á la solucion filtrada.

α. El líquido se enturbia y se vuelve blanco por el azufre que se separa. No contiene por consiguiente oro, platino, estaño, antimonio ni arsénico. Se trata con arreglo al § 120 el resto del precipitado, del que se habrá puesto en digestion una corta cantidad con el súlfuro amónico.

β. Se forma un precipitado de color. Se observa el color y se trata todo el precipitado producido por el súlfido hídrico como la pieza de ensayo. Se deja sedimentar y se decanta sobre un filtro el líquido que sobrenada. El precipitado se pone á digerir repetidas veces en un tubo de ensayo con súlfuro amónico ó potásico y se filtra: se lava este precipitado y se conserva para estudiarle segun el § 120. Cuando el precipitado que está en suspension en el súlfuro se separa de él con facilidad, no se filtra, debiendo limitarnos á lavarle por decantacion. Si por el contrario se aposa con dificultad, se echa sobre un filtro y se lava; despues se agugerea la punta del filtro y se recibe el precipitado en una cápsula de porcelana desprendiendole sobre ella con el frasco de surtidor. Se calienta con suavidad, lo

1 Cuando la solucion contiene cobre, lo cual á primera vista se conoce por el color, y se demuestra ensayandola con una lámina de hierro bien limpia (par. 92, *b*, 8°), se deben hervir los sulfuros precipitados con sulfuro potásico, en vez de emplear el sulfuro amónico en el cual es enteramente insoluble el sulfuro cúprico par. 92, *b*, 3. Pero en el caso de que una solucion contenga óxido mercúrico ademas del cobre, lo cual casi siempre se indica desde luego por los cambios de color del precipitado que produce el sulfido hídrico (par. 92, *a*, 5°), y se justifica ensayando con el cloruro estañoso el líquido primitivo acidulado por el acido cloridrico, es preciso valerse del sulfuro amónico, aunque no se pueda separar por èste medio completamente el sulfuro cuprico de los sulfuros del grupo del antimonio. Hay precision de hacerlo asi, por que siendo soluble el sulfuro mercurico en el potásico, su existencia aumentaria la dificultad del estudio de los sulfuros metálicos del grupo del antimonio.

cual facilita en gran manera su precipitacion, y se decanta el agua que sobrenada. La solucion se dilata en un poco de agua, se añade un ligero exceso de clórido hídrico, se calienta y se procede del modo siguiente.

§ 119.

El precipitado que produce el cloruro hídrico en la solucion sulfo-arsénica ó sulfo-potásica es:

1.° *amarillo puro sin otro mezcla.* Arsénico ó estaño. Se filtra, se lava bien y se calienta un poco del precipitado sobre un vidrio ó pedazo de porcelana.

a. *No queda residuo fijo.* No hay estaño. Se desecha con cuidado el resto del precipitado, se mezcla todo ó solamente parte de él con cerca de su séstuplo de una mezcla bien seca de partes iguales de sosa y de cianuro potásico, y despues se echa en un tubo de vidrio terminado en bola por una estremidad, que se calienta á la lámpara de Berzelius. Si se forma un espejo metálico, indica con toda seguridad la presencia del *arsénico*. Cuando tenemos cantidades pequeñísimas para operar, hay que sustituir á este procedimiento el de la reduccion en una corriente lenta de ácido carbónico (V. § 95, *d*, 10). Por medio del método indicado al fin del § 95 se reconocerémos si el arsénico existia en la mezcla en estado de ácido arsenioso ó arsénico.

b. *Queda un residuo fijo.* Existe probablemente estaño. Se desecha completamente el resto del precipitado que se halla sobre el filtro: se mezcla con cerca de una parte de sosa eflorecida y otra de nitrato sódico, y se echa esta mezcla en porciones pequeñas en un crisolito de porcelana en el que se tienen fundidas dos partes de nitrato sódico.

Cuando el precipitado es tan pequeño que no se puede ejecutar con facilidad esta operacion, despues de secar el filtro se corta en pedacitos que se retuerce con un poco de sosa y de nitrato sódico y se echa todo en el nitrato sódico fundido. En preferible en un caso de esta naturaleza procurarse una cantidad mayor de precipitado, pues de otro modo no hay mucha probabilidad de poder reconocer con precision la presencia del estaño.

Se echa sobre una plaza de porcelana la masa fundida que se halla en el crisol, se tritura y se pone en digestion en agua fria: despues se filtra y se lava con *mucho cuidado* el precipitado blanco que debe haber quedado, si hay estaño en la mezcla. La presencia de este metal se descubre rodeando el espido este precipitado despues de mezclarlo con sosa y cianuro potásico, y tratando con agua en un mortero la sustancia que se ensaya. (V. § 95, *c*, 7.°) Para averiguar si el estaño estaba en estado de protóxido, se echa una gota de ácido nítrico y un poco de clórido aurico en la primitiva solucion acuosa ó en la clorídrica (§ 95, *b*, 6.)

Se divide en dos porciones la solucion que va filtrando: á una de ellas se añade con precaucion ácido nítrico muy diluido hasta que está ligeramente ácida, y se calienta. Cuando esta solucion se acidifica con ácido nítrico, se separa un ligero precipitado de hidrato estáñico si se ha empleado con algun exceso la sosa. Se separa por filtracion y se descubre en él el estaño como en el residuo insoluble. Sin embargo una vez descubierto el estaño, no debemos ocuparnos mas de él; y sin separarlo del líquido se echa en el nitrato argéntico, se filtra y se procede á la investigacion del ácido arsenioso en esta mezcla por medio del amoniaco como ahora diremos.

Se echa nitrato argéntico en esta solucion acidulada: se filtra en caso de que se separe cloruro argéntico, lo cual es facil de que suceda cuando los reactivos no son absolutamente puros y el precipitado no se ha lavado bien: y en el líquido filtrado se echa una ligera capa de una mezcla de una parte de amoniaco ordinario y 20 de agua, teniendo cuidado de irle escurriendo por las paredes del tubo inclinando este, y se deja todo en quietud por algun tiempo. En este caso la formacion de un precipitado rojo pardo en el punto de contacto de los dos líquidos, en donde aparece en forma de nubes bastante mas perceptibles vistas por reflexion que por trasmision, indica la presencia del *arsénico*. Si aun se desea una prueba mas palpable de su identidad, se precipita por el acetato plúmbico la otra mitad de la solucion de la masa fundida, se echa el precipitado sobre un filtro, se deseca un poco entre papeles, y se toma una porcion que se calienta sobre un carbon al soplete. En caso de que el precipitado contenga arsénico, se obtiene un glóbulo de plomo arsenical que desprende el olor aliaceo característico del arsénico, por mucho tiempo, y siempre que se calienta á la llama interior del soplete. Para hacer investigaciones aun mas estensas sobre la presencia del arsénico conviene bien sea de un modo ú otro obtenerle en estado metálico (V. § 95, *d* y *e*). Para averiguar si el arsénico existia en la solucion en forma de ácido arsenioso ó arsénico se procede segun hemos indicado al final del § 95.

2.° *Rojo naranjado ó amarillo que tira á naranjado. Antimonio.* Pueden hallarse tambien con él estaño y arsénico. Se lava bien el precipitado, se deseca y se tritura con una parte de carbonato y otra de nitrato sódicos, y despues se echa todo en pequeñas porciones en un crisol de porcelana que contenga dos partes de nitrato sódico en fusion. Luego que la masa se ha enfriado, se pone en digestion con agua fria, y se echa la parte insoluble sobre un filtro en el que se lava perfectamente con una mezcla de partes iguales de alcool y agua. Se debe evitar mezclar el agua de locion con el líquido filtrado.

El arsénico se busca en la solucion filtrada por los métodos indicados en el § 119, 1, *b*.

Volviendo ahora á la porcion insoluble, se hierve con una lejia de potasa ó de sosa cáustica, se añade á la mezcla un volumen de alcool igual al suyo y se deja en quietud por una media hora. Todo el antimoniato sódico queda insoluble, al paso que el óxido estáñico que puede acompañarle se disuelve en el líquido alcalino. Para cerciorarnos de la presencia de estos dos metales, se filtra y se lava el precipitado con la mezcla de partes iguales de alcool y de agua, teniendo cuidado de no mezclar las aguas de locion con el líquido filtrado.

a. El *estaño* se descubre en el líquido filtrado acidulando este con clórido hídrico, añadiendo súlfido hídrico y calentandole, con lo cual se forma un precipitado amarillo. Ya hemos indicado en el § 119, 1, *b*, el modo de reconocer si el estaño estaba en estado de óxido estañoso ó estáñico. La existencia del estaño se demuestra en el precipitado amarillo obtenido antes mezclandole con cianuro potásico y sosa, y calentandole al soplete hasta que se separe un grano de estaño metálico.

b. Se disuelve el residuo insoluble en clórido hídrico adicionado con un poco de ácido tártrico, se añade súlfido hídrico y se calienta. Si el líquido contiene *antimonio* se forma al momento un precipitado rojo naranjado.

3.° *Precipitado pardo negro. Oro ó platino.* Puede haber tambien con ellos *antimonio, arsénico y estaño.* Se añade á la solucion primitiva de la sustancia:

a. *cloruro estañoso.* Si se forma un precipitado pardo, rojizo ó purpúreo es [illegible] el oro, nos cerciorarémos de su existencia echando en la solucion primitiva sulfato ferroso que precipita el oro en forma de polvo negro.

b. *Hierro cianógeno.* Si forma un precipitado azul es debido al *platino*; en cuyo caso por la dificultad [illegible] deberia separarse antes de añadir este reactivo.

Para descubrir en el precipitado el arsénico, el antimonio y el estaño se sigue el método del § 119, 2.

§ 120.

Despues de haber el precipitado que no se ha disuelto en el sulfuro amoniacal [illegible] con ácido nítrico en una cápsula de porcelana durante esta operacion se agita continuamente el líquido con una varilla de vidrio.

1.° Se *disuelve enteramente* en el líquido nada *el residuo separado en forma de copos amarillos y ligeros.* Falta de [illegible]. Puede haber cadmio, cobre, plomo ó bismuto. Si el precipitado es amarillo puro, será debido esclusivamente al *cadmio*; pero si es pardo ó negro se filtrará el líquido para separar el azufre y [illegible] de averiguar la [illegible] de la mayor parte del ácido nítrico empleado se tratará del modo siguiente. Se añade á una porcion un esceso de ácido sulfúrico diluido y se calienta.

a. *No se produce precipitado.* Falta de plomo. Se echa en el líquido amoniacal en esceso y se calienta.

a. *No hay precipitado.* Falta de bismuto. Si la *mezcla* contiene cobre la disuelve el amoniaco, y si existe en gran cantidad forma con él una solucion de un hermoso color azul. No presentandose este color cuando la solucion está muy diluida, y con objeto de poder tambien descubrir en el líquido la existencia del cadmio, se evaporará con buena [illegible], se añade al residuo un poco de cianuro potásico y agua si fuere necesario, y se procede á ensayarle del modo siguiente.

aa Se añade *ferrocianuro potásico* á una porcion del líquido, el cual descubre el *cobre* originando un color ó un precipitado rojo pardo claro.

bb. En el resto de la solucion se echa un esceso de carbonato amónico con el que se calienta y se abandona despues el ensayo á sí mismo por bastante tiempo. Si se forma un *precipitado* blanco que no puede distinguir aun en presencia de una solucion de color azul muy intenso, porque hasta deberá sedimentar por espacio de una hora y decantarla con precaucion para encontrarle en el fondo del tubo, indica la presencia del cadmio. Para asegurarnos perfectamente de ello se disuelve el precipitado en el ácido nítrico y se echa sulfido hídrico, el cual forma con el cadmio un precipitado amarillo de los mas hermosos.

p. Se *forma precipitado.* Existencia del bismuto. Se filtra y se hierve en el líquido filtrado el cobre y el cadmio segun hemos dicho en *a*. En cuanto al precipitado, se lava bien y en seco con el filtro entre papeles de estraza. Despues se toma una pequeña porcion que se disuelve en la menor cantidad posible de ácido nítrico; y echando en seguida esta solucion en una gran cantidad de agua debe ponerse lechosa si contiene realmente bismuto.

b. Se *forma precipitado.* Existencia del plomo. Se filtra y se trata el líquido filtrado segun hemos dicho en *a* para buscar en él el bismuto, el cobre y el cadmio. En el segundo [illegible] de la segunda division, párrafos y observaciones al § 119

se hallará otro procedimiento de separacion del cadmio, del cobre, del plomo y del bismuto.

2.° *El precipitado de sulfuros metálicos* (§ 118, 3.°, *b*, *β*), *no se disuelve enteramente en el ácido nítrico hirviendo, sino que queda algo de él ademas del azufre que nada en el líquido.* Indicio probable, casi seguro cuando el precipitado es pardo y negro, de la presencia del *óxido mercúrico*. Se deja sedimentar; y se filtra el líquido en el que se debe buscar el cadmio, el cobre, el plomo y el bismuto. Se toma una pequeña porcion de él y se le añade súlfido hídrico en gran cantidad. Si se forma un precipitado, se trata el resto del líquido filtrado segun el § 120, 1.

En cuanto al precipitado obtenido se lava, se disuelve con algunas gotas de agua regia y se le añade amoniaco en cantidad suficiente para que la disolucion quede todavia ligeramente ácida. Hecho esto se pone una gota de ella sobre una lámina de cobre bien limpia: si contiene *mercurio* no tarda en formarse en la superficie del cobre una mancha blanca que toma brillo metálico frotándola y que desaparece calentandola.

Se puede tambien evaporar casi hasta sequedad la solucion en el agua régia despues de añadirle clórido hídrico. Se diluye en agua y se echa cloruro estañoso. Si determina un precipitado blanco al principio, pero que toma color gris cuando se añade un esceso de cloruro estañoso, se puede asegurar la presencia del *mercurio*.

§ 121.

A una corta porcion del líquido en el que no ha ocasionado precipitado el súlfido hídrico (§ 118, *a*) *ó del que se ha separado por filtracion, se añade amoniaco hasta que esté alcalino; y despues sulfuro amónico sin hacer caso de que el amoniaco haya producido ó no precipitado.*

En caso de que la solucion no contenga mucho clórido hídrico y que por consiguiente no pueda formarse sino muy poco cloruro amónico, se debe echar gran cantidad de esta sal antes de añadir el amoniaco y el súlfuro amónico.

a. No se forma precipitado. Se pasa al § 122, porque el líquido no puede contener hierro, niquel, cobalto, cinc, manganeso, óxido crómico, ni alúmina, »como tampoco fosfatos ni fluoruros de las tierras alcalinas, ni oxalatos cálcico, barítico ó estróncico.» Para simplificar la marcha analítica prescindiremos del caso en que la sustancia contenga fluoruros ú oxalatos de las tierras alcalinas. Si se sospechare la existencia de semejantes combinaciones, se descubrirán los fluoruros operando segun el § 99, *d*, 4 ó 6; y los oxalatos hirviendo un poco de la solucion primitiva con carbonato sódico, filtrandola hirviendo, acidificando el líquido filtrado con ácido acético y ensayandole con la solucion de sulfato cálcico (§ 99, *c*, 5).

b. Se forma precipitado. Se trata toda la solucion como este ensayo.

1.° *El precipitado es blanco.* Falta de hierro, cobalto y niquel. Aqui se deben tomar en consideracion todos los demas metales y todas las combinaciones de que se ha hecho mencion en el § 121, *a*, porque el color poco intenso del súlfuro manganoso y del óxido crómico desaparece en medio de una gran masa de un precipitado blanco. Se filtra, se conserva el líquido filtrado para estudiarle segun el § 122, se lava el precipitado, se le disuelve en la menor cantidad posible de

clórido hídrico (1), se neutraliza con carbónato sódico, se añade un exceso de sosa cáustica y se hierve.

α. *El precipitado formado se disuelve totalmente en un exceso de sosa.* Está libre de cloruros y oxalatos de las tierras alcalinas, y como también de cromo y de manganeso. Presencia de la alúmina pura ó bofetada, ó del óxido cíncico. Se echa en una pequeña cantidad de la solucion alcalina sódico hídrico para descubrir el cinc. El resto de la solucion se acidifica con clórido hídrico y se añade amoniaco el cual separa óxido alumínico en forma de precipitado blanco. El medio mas seguro de reconocer si el óxido alumínico estaba ó no unido con el ácido fosfórico consiste en tratarle por el molibdato amónico. (2) Se disuelve en el clórido hídrico el precipitado de óxido alumínico en que se quiere buscar el ácido fosfórico: se añaden algunas gotas de una solucion de molibdato amónico y se hierve. Por poco ácido fosfórico que contenga la solucion, toma el tentemozo color amarillo vivo que tira algo á verde. Cuando el color es muy débil se colocará el tubo sobre un papel blanco para percibirle y se mirará el líquido en sentido perpendicular. Este color desaparece total ó parcialmente por enfriamiento.

A falta de molibdato amónico se podrá descubrir el ácido fosfórico en el precipitado alumínico por uno de los métodos siguientes.

α. Se echa en la solucion clorídrica carbonato sódico hasta saturarla casi completamente, y despues carbonato bárítico en polvo, y potasa, ó sosa, y se hierve. Todo el óxido alumínico queda en disolucion, al paso que el ácido fosfórico se precipita unido con la barita, de la que se separa disolviendo el precipitado en el clórido hídrico y precipitando la barita por el ácido sulfúrico que deja tras sí el ácido fosfórico en disolucion. Se filtra y se descubre el ácido fosfórico en la solucion filtrada mediante una sal magnésica, el cloruro amónico y el amoniaco.

β. Se trata la solucion clorídrica con el ácido tártrico, amoniaco en exceso, cloruro amónico y sulfato magnésico. Si al cabo de algun tiempo se produce en la mezcla un precipitado cristalino, no por eso se deberá deducir la existencia del ácido fosfórico, porque algunas veces sólo está formado aquí de tartrato magnésico. Para evitar este peligro de error se calcina el precipitado obtenido y se disuelve el residuo en el clórido hídrico hirviendole con él algunos instantes. Sobresaturando despues esta solucion con amoniaco, no tarda en producirse un precipitado cristalino de fosfato amónico-magnésico, en el caso de que exista en ella ácido fosfórico.

δ. *El precipitado es insoluble en la sosa ó solo se disuelve en parte.* Se filtra y se procede segun α para buscar en la solucion filtrada el óxido cíncico y el óxido cromoso ó confundido con el ácido fosfórico.

El precipitado insoluble se trata del modo siguiente.

α. Se ensaya al soplete con la sosa para descubrir el manganeso (§ 98, b, c).

β. Cuando la solucion primitiva es amarilla, verde, violada ó roja, se trata una

1 Cuando el precipitado es muy pequeño, se reune en el fondo del filtro valiendose al intento del frasco de lavadura y despues que haya filtrado todo el líquido se añade gota á gota ácido clorídrico hasta disolver aquel.

2 El molibdato amónico es un reactivo indispensable por su sensibilidad y la seguridad con que descubre el ácido fosfórico en todas sus combinaciones. Se prepara tratando el ácido molíbdico puro en un crisol de Hesse exponiendo primero á un fuego violento que despues se va disminuyendo hasta que el ácido molíbdico producido, que es amarillo en caliente, se vuelva blanco por el enfriamiento. Se pulverizará entonces el ácido molíbdico obtenido por este medio y se disolverá en el amoniaco mediante una larga digestion; cuya solucion puede usarse desde luego.

porcion de ella por la mezcla de sosa y nitrato sódico en fusion para descubrir el cromo (§88, *b*, 5).

γ. Se disuelve el resto del precipitado en la menor cantidad posible de clórido hídrico, que se debe neutralizar casi del todo con carbonato sódico cuando se ha echado en esceso. Se añade en seguida á una porcion del líquido una gota de cloruro férrico y un esceso de acetato sódico. (1)

aa. Permanece clara la solucion. Falta de ácido fosfórico. Se mezcla el resto de ella, despues de saturarla de amoniaco, con el líquido separado del precipitado formado por el sulfuro amónico, porque con frecuencia suele contener pequeñas cantidades de tierras alcalinas, aun cuando no esten acompañadas de los ácidos fosfórico, oxálico, etc. lo cual proviene de que el óxido alumínico arrastra siempre consigo al precipitarse un poco de magnesia, y á veces toda la que se halla en la solucion, cuando solo existe en corta cantidad. El óxido alumínico puede tambien retener un poco de carbonato de las demas tierras alcalinas, formado por la accion del aire sobre el líquido precipitado por el sulfuro amónico. Esta solucion se debe estudiar segun el § 122. Para ello es necesario empezar, cuando el líquido contiene óxido crómico, por separarle mediante un esceso de amoniaco, la ebulicion y la filtracion; y si contiene manganeso, precipitarle por el súlfuro amónico.

bb. Se obtiene un precipitado en copos, blanco amarillento. Acido fosfórico. Se trata toda la solucion como el ensayo, y se echa suficiente cantidad de cloruro férrico para que forme un poco de acetato férrico que le da color rojo: se hierve y se recoje sobre un filtro el fosfato férrico mezclado con el acetato férrico básico. El líquido filtrado se ensaya segun el § 122 para investigar las bases que estan unidas con el ácido fosfórico. Cuando contiene manganeso, es necesario, antes de practicar este ensayo, precipitarle por medio de una mezcla de amoniaco y de sulfuro amónico. Para separar el ácido fosfórico del precipitado férrico obtenido, se disuelve en el clórido hídrico, se precipita el hierro por el amoniaco y el sulfuro amónico, se filtra, y se descubre el ácido fosfórico en el líquido filtrado, mediante una sal magnésica.

2.° *El precipitado formado por el sulfuro amónico no es blanco.* Indica el cromo, el manganeso, el hierro, el cobalto ó el niquel. Si es negro ó tiene un viso análogo, contiene sin duda alguna uno de estos tres últimos metales. En todo caso se debe tener cuenta de todos los metales y combinaciones pertenecientes al § 121, *a*. Se filtra y se pone á parte el líquido filtrado para estudiarle segun el § 122: el precipitado se lava con agua adicionada con sulfuro amónico y se echa sobre él, en el filtro, clorido hídrico frio diluido en agua.

a. Se disuelve completamente, á escepcion de algunos copos de azufre. Falta probable de cobalto y de niquel. Se filtra si es necesario, y se hierve hasta espeler *todo* el súlfido hídrico: se neutraliza con carbonato sódico, se añade un esceso de sosa cáustica enteramente esenta de óxido alumínico, se vuelve á hervir, se filtra y se lava bien el precipitado que queda en el filtro. Se estudia primero la solucion filtrada y luego el precipitado.

α. Se echa súlfido hídrico en una porcion del líquido para descubrir el cinc. El resto de la solucion se acidifica con clórido hídrico y se hierve con clorato potásico para destruir las sustancias orgánicas que puede haber soltado el filtro: des-

1 Es claro que tambien se puede descubrir en este caso el ácido fosfórico por el molibdato amónico (V. par. 121, I, *a*).

para se echa amoniaco para separar el óxido aluminico, que se examina segun el § 121, 1, *a*, para descubrir el ácido fosfórico.

p. Antes de estudiar el precipitado se debe examinar si su tinte del color amarillo, verde, violado ó rojo de la solucion hará notar la suposicion de la existencia del cromo, porque en este caso hay que variar la marcha analítica.

aa. *No hay cromo.* Se prueba á ver si se descubre en un poco del cuerpo de ensaye el manganeso, por medio del carbonato sódico á la llama exterior del soplete. El resto del precipitado se disuelve en el ácido hídrico: se toman unas gotas de esta solucion, se hierven con un poco de ácido nítrico y se descubre el hierro en este líquido por el sulfo-cianuro y el cianuro-férrico potásicos. Se toma una nueva porcion de muestra, y en el caso de que esté coloreada de amarillo por el cloruro férrico, se hierve con sulfito sódico hasta decolorarla completamente: se satura casi del todo el líquido con carbonato sódico, se añade despues un gran esceso de acetato sódico y una gota de cloruro férrico.

aa. *No se forma precipitado.* Falta de ácido fosfórico. Si no se exige grande exactitud en la análisis del precipitado puede darse por terminada. En el caso contrario se debe hacer en él indicios de cobalto, de níquel y de zinc, como también de manganeso que puede haber sido arrastrado con el precipitado formado por el sulfuro amónico. Para conseguirlo se hierve el resto de la solucion clorídrica con ácido nítrico, se satura casi completamente el líquido con carbonato sódico, se añade un esceso de carbonato bárico y se deja en digestion por algun tiempo á un calor suave cuidando de revolverlo con frecuencia. Se echa en un filtro en el que se queda todo el hierro, se precipita por medio del ácido sulfúrico la baryta contenida en el líquido filtrado, se separa por una nueva filtracion el sulfato bárico, se sobresatura el líquido con amoniaco y se ensaya una porcion de él por el sulfuro amónico. Cuando este reactivo produce un precipitado, se trata de la misma manera todo el líquido: se filtra, y en la solucion filtrada se echa fosfato sódico para descubrir la magnesia. Es claro que cuando el líquido anterior no se precipita por el sulfito amónico, se utiliza directamente para la reaccion que acabamos de indicar. En cuanto al precipitado que pueda haber originado el sulfuro amónico se le trata por el clórido hídrico muy diluido, si se disuelve con completamente sin dejar residuo negro se puede asegurar que no existe níquel ni cobalto. En caso contrario se trata este residuo segun el § 121, 2, *b*. Volviendo ahora á la solucion clorídrica del precipitado que pueda contener manganeso y cinc, se hierve para desprender todo el sulfido hídrico y se añade un esceso de sosa cáustica con la que se vuelve á hervir. Si ya no se ha reconocido la existencia del manganeso, se ensaya el líquido en parte del precipitado que se forma entonces para descubrir este metal; y en la solucion clara se echa un esceso de súlfido hídrico para descubrir el cinc.

bb. *Se forma precipitado. Acido fosfórico.* Se trata toda la solucion como se enseña; se añade suficiente cantidad de cloruro férrico hasta que contenga el líquido roja, se hierve y se filtra; sobre el filtro queda un precipitado que contiene todo el ácido fosfórico, que se puede descubrir otra vez segun el § 121, 1, *b*, γ, *bb*. La solucion filtrada se sobresatura con amoniaco y se echa en ella sulfuro amónico. Si este reactivo produce un precipitado, se filtra, y en el líquido filtrado se buscan, segun el § 122, todas las tierras alcalinas que podrán estar unidas con el ácido fosfórico. El precipitado formado por el sulfuro amónico debe contener todo el hierro existente en estado de sal ferrosa en la solucion hervida con

el acetato sódico, como tambien todo el manganeso; puede contener ademas vestigios de cobalto, de niquel y de cinc que se deben separar en las análisis exactas aplicando la marcha indicada en *aa*. Se debe pues calentarle primero con clórido hídrico, despues con ácido nítrico, saturar casi completamente el líquido con el carbonato sódico y precipitar de él todo el hierro por el carbonato barítico en esceso.

bb. *Hay cromo*. En este caso se tritura el precipitado con 1 parte de sosa y 3 de nitrato sódico y se funde en un crisol de porcelana. Se hace hervir con agua la masa despues de fria y se filtra; el resíduo que queda sobre el filtro se trata segun *aa*. La presencia del ácido crómico se reconoce en la solucion por el color amarillo que le comunica, y por el acetato plúmbico que se echa en ella despues de haberla acidificado con ácido acético § 97, *b*, 7.

b. *No se disuelve completamente y queda un resíduo negro* que indica la presencia del cobalto y del niquel. Se lava bien y se trata la solucion filtrada segun el § 121, 2, *a*.

Volviendo á tomar el precipitado se trata

α. una porcion por el borax á la llama interior del soplete: si se forma una perla azul es debida al *cobalto*.

β. Se disuelve el resto del precipitado en el agua regia y se evapora la solucion casi hasta sequedad. Se añade entonces cianuro potásico en esceso con el cual se hace hervir algunos instantes; y despues ácido sulfúrico diluido, teniendo cuidado de no añadirle en mucho esceso: si se forma un precipitado blanquizco es señal de la presencia del niquel (V. § 89. *c*, 7 y las adiciones al § 89.)

§ 122.

Se añade á un poco del liquido en que el súlfuro amónico no ha formado precipitado, ó bien del que se ha separado por la filtracion el precipitado formado, fosfato sódico y amoniaco cuando no existe libre en la solucion, y se agita esta fuertemente.

a. *No se forma precipitado*. Falta de todas las tierras alcalinas. Se evapora hasta la sequedad otra porcion del líquido y se eleva la temperatura hasta el rojo. Si no queda resíduo, no existe potasa ni sosa, y se pasa al § 125: pero si quedase, se evapora hasta la sequedad y despues se enrojece el resíduo, que se trata segun el § 124.

b. *Se forma precipitado*. Se toma todo el resto de la solucion, se echa en ella cloruro amónico cuando no le contiene, y despues una mezcla de amoniaco carbonatado y de un poco de amoniaco cáustico y se calienta por algun tiempo á fuego manso sin hacerla hervir.

1.° *No se forma precipitado*. Se pasa al § 123 porque entonces no hay barita como tampoco estronciana ni cal.

2.° *Se forma un precipitado*. Presencia de cal, de barita ó de estronciana. Se filtra, se conserva la solucion para ulteriores investigaciones, § 123, despues se disuelve el precipitado en la menor cantidad posible de clórido hídrico muy diluido.

a. En una pequeña cantidad del líquido se echa una solucion de yeso.

α. *No se forma precipitado aun despues de pasado algun tiempo*. Se pasa al § 122, 2, *b*, porque no existe barita ni estronciana.

β. *La solucion de yeso produce precipitado*.

aa. *Se forma inmediatamente.* Lo cual indica *baryta*, con la que pueden hallarse tambien *estronciana y cal*. Se evapora hasta la sequedad el resto de la solucion clorídrica del precipitado formado por el carbonato amónico; se pone el residuo en digestion con alcool absoluto ó al ménos muy fuerte y se filtra. Se hace hervir el líquido filtrado en una cápsula y se añade agitando, si la lleva tiene un hermoso color rojo carmesí indica estroncíana. Despues que se ha quemado el alcool se echa sobre el residuo en la cápsula un poco de ácido sulfúrico muy diluido que precipite toda la baryta y la estroncíana. Al cabo de media hora de contacto se filtra, se sobresatura el líquido filtrado con amoniaco y se echa oxalato cálcico para descubrir la cal.

bb. No se forma sino despues de algun tiempo. Falta de baryta. Presencia de la *estroncíana*. En el resto de la solucion clorídrica se echa ácido sulfúrico diluido con el cual se deja por algun tiempo en contacto, despues se filtra y la cal se descubre por el oxalato amónico.

c. Despues de haber sacado alcalinos, *por medio del amoniaco*, otra porcion de la solucion clorídrica del precipitado formado por el carbonato amónico se echa oxalato amónico. Si esta sal produce un precipitado blanco manifiesta la presencia de la cal.

§ 123.

Se toman dos pequeñas porciones del líquido en el que se ha producido precipitado el carbonato amónico § 122, 1, ó del que se ha separado el precipitado producido por él, y en la una se echa sulfato y en la otra oxalato amónico.

1.° *Estos dos reactivos no producen precipitado.* En este caso se puede estar bien seguro de que se ha precipitado por el carbonato amónico toda la baryta, la estroncíana y la cal existentes en el líquido. Se puede entonces con toda seguridad proceder á buscar la magnesia echando en una tercera porcion del líquido un cristal *fosfato sódico*, y agitándole con una varilla de vidrio. Si se forma un precipitado cristalino (§ 87, *d*, 7) indica la *magnesia*.

Se evapora hasta la sequedad el resto del líquido (del cual se ha separado un poco para descubrir la magnesia) y se calienta hasta que todas las sales amoniacales hayan desaparecido. Si no se obtiene residuo se pasa al § 125, y si se obtiene al § 124.

2.° *Ambos reactivos, ó uno de los dos solamente, producen un precipitado.* Esto prueba que no se ha precipitado por el carbonato amónico toda la baryta, la estroncíana y la cal, lo cual obliga á tratar el resto del líquido por el sulfato amónico cuando contiene baryta y estroncíana, por el oxalato amónico cuando contiene cal, ó por ambos reactivos cuando contiene estas tres tierras alcalinas. Despues se filtra y trata el líquido filtrado segun el § 123, 1.

§ 124.

No falta que determinar mas que los álcalis fijos y el amoníaco. Las compuestas formadas por los *primeros* son, con muy pocas excepciones, solubles en agua, por cuya razon hay que tenerlas muy presentes de ahí al investigar las combinaciones insolubles en este fluido.

Cuando se tiene que tratar un cuerpo insoluble en agua, pero soluble en los ácidos clorídrico ó nítrico, se pueden quitar una porcion del líquido en el que se ha producido precipitado el fosfato sódico (§ 122, *a*) ó del cuerpo tampoco lo ha

verificado el carbonato amónico (§ 122, 1) ó por último del que se ha separado por filtracion el precipitado producido (§ 122, 2) á fin de descubrir en él los ácidos fosfórico ú oxálico que puede contener (V. § 128, 8).

La marcha que hay que seguir para descubrir la potasa y la sosa, varía segun que el líquido contenga ó no magnesia; hay pues, que distinguir dos casos.

1.° *No hay magnesia.* Despues de haber calentado hasta el rojo el precipitado § 122, *a*, ó § 123,1, se disuelve en un poco de agua, se añade alcool, se calienta la mezcla hasta la ebulicion, y por último se inflama.

a. La llama es de color de violeta. Falta de sosa, presencia probable de *potasa.*

b. Es amarilla. Presencia de la *sosa.*

Se evapora hasta sequedad: y para cerciorarse de la presencia de la sosa, se ensaya con el soplete y con el antimoniato potásico (§ 86, *b*); despues la potasa se descubre disolviendo el residuo en agua, ó mejor cuando es posible en alcool, añadiendo á la mitad de la solucion ácido tártrico y á la otra mitad clórido platínico. Al cabo de mas ó menos tiempo si el líquido contiene potasa, se forma bajo la influencia del primer reactivo un precipitado cristalino, granujiento é incoloro; y bajo de la del segundo un precipitado amarillo § 86, *a*).

2.° *Hay magnesia.* Se disuelve en el agua el residuo de que hablamos en el § 123, 1, despues de haberle enrojecido; se echa en él agua de barita hecha con cristales de hidrato barítico; mientras que se produce un precipitado se hace hervir, se filtra y se añade á la solucion un esceso de una mezcla de carbonato amónico y de amoniaco cáustico, se calienta suavemente por algun tiempo, se filtra, se evapora hasta sequedad el líquido filtrado para quitarle las sales amoniacales y se trata el residuo segun el § 124, 1. Como este residuo retiene frecuentemente vestigios de carbonato barítico disueltos á favor de las sales amoniacales, es conveniente disolverle en agua, filtrarle, y evaporar de nuevo hasta la sequedad esta solucion.

§ 125.

Nos falta solo encontrar el amoniaco: se toma una porcion del cuerpo sólido ó líquido que hay que ensayar y se tritura con un esceso de cal y un poco de agua. Si el gas que se desprende tiene olor de amoniaco, si vuelve azul el papel rojo de tornasol humedecido, y forma una nube blanca al rededor de una varilla de vidrio humedecida con clórido hídrico, es evidentemente *amoniaco.*

Combinaciones en que hay que determinar todas las bases, ácidos, metales y metaloides mas comunes

A. 1. CUERPOS SOLUBLES EN EL AGUA. DETERMINACION DE LOS ÁCIDOS Ó CUERPOS QUE HACEN SUS VECES.

I. En el caso de no haber ácidos orgánicos.

1.° En cuanto al descubrimiento de los *ácidos arsenicales, el ácido carbónico, el súlfido hídrico y el ácido crómico* nos remitimos al § 111, 1 y 2.

2.° Se echa nitrato barítico en una porcion del líquido, y despues si está ácido se añade amoniaco hasta neutralizarle.

a. No se produce precipitado. Falta de ácidos sulfúrico, fosfórico, bórico,

crómico, silícico, oxálico, y de ácidos arsenioso y arsénico (1). Se pasa al número 3.º

2. *Se forma precipitado.* Se diluye en agua el líquido y se le añade clórido hídrico. Si el precipitado no se disuelve, ó no se verifica totalmente, indica la presencia del *ácido sulfúrico.*

3.º Se toma una porcion del líquido y despues de haberle neutralizado exactamente con el ácido nítrico si estaba alcalino, ó con el amoniaco si estaba ácido (2), se echa en él nitrato argéntico.

a. *No hay precipitado.* Se pasa al núm. 4.º porque no hay cloro, yodo, cianógeno, ni ácidos fosfórico, bórico, oxálico, crómico, ni tampoco cuando la solucion no está muy diluida, ácido bórico.

b. *Hay precipitado.* Se observa su color y se echa en el ácido nítrico.

a. *Todo el precipitado se redisuelve.* Se pasa al núm. 4.º porque no hay cloro, yodo, ni tampoco cianógeno.

β. *Queda un residuo insoluble.* Cloro, yodo ó cianógeno, despues de bien lavado, se pasa en digestion con amoniaco.

aa. *Queda un residuo amarillento.* Previene un yoduro. (V. el § 104, c. acerca del modo de asegurarse de su presencia por medio del almidon.) Se filtra y se añade al líquido filtrado un exceso de ácido nítrico; si se produce un precipitado, es señal de la presencia del cloro ó del cianógeno. Se trata como abajo dicen en él.

bb. *No queda residuo.* Falta de yodo, presencia del cloro ó del cianógeno. Para cerciorarse de ello se precipita esta solucion por medio del ácido nítrico. Antes de emprender la separacion del cloruro y del cianuro argentico, se examina si el líquido primitivo contiene cianógeno para asegurarse de que se encontrará en la sal de plata. Por lo tanto se añade á un poco del líquido primitivo una mezcla de los óxidos ferroso y férrico, con la cual se calienta suavemente por espacio de algunos instantes y despues se añade clórido hídrico. Si se forma un precipitado azul se debida al cianógeno (3), si no se forma precipitado ni este es poco azul, no existe cianógeno, y el precipitado soluble en el amoniaco no estará formado mas que de cloruro argentico. Despues que se ha descubierto la presencia del cianógeno en el líquido primitivo se lava el precipitado que se quiere analizar, se saca del filtro todavía húmedo y se echa en un crisol de porcelana donde despues de desecarle se introduce. El cloruro argéntico no hace mas que fundirse, mientras que el cianuro se reduce produciendo un poco de paracianuro argéntico. Si se echa en la masa que resulta de esta operacion un pedacito de cinc, despues agua, mucha un poco de ácido sulfúrico, y se filtra cuando ya no se desprende mas hidrógeno, es facil descubrir en el líquido filtrado despues de haberle diluido mucho en agua, la presencia del cloro por medio del nitrato argéntico.

4.º El ácido nítrico se hierve en la solucion acuosa oxidada en ella otra de índigo hasta que tome un color azul claro, añadiendo ácido sulfúrico y calentando,

1. Si el líquido contiene una sal argentica no se puede asegurar con certeza la falta de los ácidos arsenioso y arsénico y sobre todo del ácido bórico, porque los sales argentinas de estos ácidos son muy solubles en el agua en presencia de las sales amoniacales.

2. Esta neutralizacion se hace con facilidad volviendo rojizo el papel de tornasol hasta el ácido nítrico y azul con el amoniaco ó lo que se hace mas.

3. En el caso de que se encuentre en el líquido en el estado de clánido hídrico libre, lo cual se conoce fácilmente por su olor, es preciso separarle por medio de la potasa antes de echar en él la mezcla ferrosa férrica. En el par. 104, c ya dejamos dicho que se puede descubrir el cianógeno por medio del nitrato argéntico en algunas de estas combinaciones cuyo olor es muy marcado.

ó tambien poniendo un cristal de sulfato ferroso en la solucion despues de haber echado el tercio de su volúmen de ácido sulfúrico concentrado. La presencia del ácido nítrico en el primer caso, destruye el color azul del índigo; y en el segundo determina la formacion de una zona de color pardo oscuro al rededor del cristal del sulfato. (§ 102. *a*).

Nos falta descubrir todavía los ácidos fosfórico, bórico, silícico, oxálico, y crómico en el caso en que el nitrato barítico y el argéntico hayan precipitado la solucion neutra (vease mas adelante la nota al § 126. 2, *a*.)

5.° Si el precipitado formado por el nitrato argéntico es amarillento, debe suponerse la presencia del ácido fosfórico. Para asegurarse de ella se echa en una porcion del líquido un esceso de amoniaco; se filtra si se forma precipitado y se añade al líquido filtrado cloruro amónico y despues sulfato magnésico. Si se forma un precipitado cristalino es debido al *acido fosfórico*. La reaccion indicada en el § 99, *a*, 8, con el cloruro férrico y el acetato potásico es aun mas sensible.

6.° Se mezcla un poco de la sustancia que se vá á analizar con alcool, se añade ácido sulfúrico, se calienta hasta que hierva en un crisol pequeño y se inflama. Si se produce una llama verde dará á reconocer el *ácido bórico*. Si el líquido contiene cobre es preciso separarle antes por medio del súlfido hídrico haciendole hervir con un esceso de potasa.

En el caso en que la sustancia primitiva que se examina sea un líquido y no un sólido, es menester evaporarla hasta sequedad antes de echar en ella el ácido sulfúrico y el alcool; porque si se añaden directamente á la solucion, casi nunca podria descubrirse la presencia del ácido bórico.

7.° Si la solucion fuese roja, ó amarilla que pasa al rojo por la adicion de clórido hídrico, y el precipitado producido por el nitrato argéntico en la solucion néutra fuese de color de púrpura, se puede asegurar la presencia del *ácido crómico*.

8.° El *acido silícico* se descubre segun el § 100, *b*, 2.

9.° El *ácido oxálico* se hace patente echando una solucion de yeso en una pequeña cantidad del líquido despues de haberle neutralizado de antemano por el amoniaco, en el caso de estar ácido. Si se produce un precipitado blanco insoluble en un esceso de ácido acético, es debido al ácido oxálico.

Es muy raro encontrar cloratos y combinaciones de cromo y de fluor, aunque de vez en cuando suelen hallarse. La presencia de los primeros debe ser ya conocida por la esplosion violenta que producen cuando se funden con carbon, (§ 107, A I, 2. *c*,); pero para acabarlos de reconocer se funde un poco de la materia sólida en un tubo de ensayo, y se pone una pajuela con algunos puntos en incandescencia á la boca del tubo; si contiene ácido clórico, se inflamará la pajuela y arderá con llama. El resíduo de esta operacion disuelto en agua produce en el nitrato argéntico un abundante precipitado de cloruro. Se puede tambien echar algunas partículas de la sustancia que hay que examinar en el ácido sulfúrico concentrado (§ 102, *b*, 8.°) ó fundir un poco de ella con cianuro potásico (§ 102, *b*, 4.°)

Los bromuros, cuando no están mezclados con yoduros son fáciles de descubrir. En el § 101 hemos dicho de que modo se debe operar para descubrir con certeza la presencia del bromo en ambos casos.

El modo mas seguro de reconocer los fluoruros en todos los casos posibles ya lo hemos indicado en el § 99, *d*, 4 y 6.

Combinaciones en las que hay que descubrir todas las bases, ácidos, etc. que se encuentran con mas frecuencia.

A. CUERPOS SOLUBLES EN EL AGUA. DETERMINACION DE LOS ÁCIDOS Ó DE LOS CUERPOS QUE HACEN SUS VECES.

II. En presencia de los ácidos orgánicos.

§ 127.

1.° En la investigacion de las bases se han descubierto ya el ácido crómico y los *ácidos arsenicales*. Para distinguir estos últimos vease las notas y adiciones al § 93.

2.° Se echa cloruro bárico en una pequeña porcion del líquido: si produce un precipitado que calentado sobre una lámina de platino se volatiliza parcial ó totalmente, exhalando el *ácido benzóico*, se deberá á este ácido. Si la adicion de ácido produce una efervescencia en el líquido no puede ser debida mas que al ácido carbónico ó al súlfido hídrico (V. § 111, 2).

3.° Se añade amoníaco á otra porcion de ensayo hasta que se sienta ligeramente alcalino, se filtra si es necesario, se hace hervir y se añade cloruro bárico. En caso de que el clórido hídrico haga producir precipitado se previene usando en este ensayo del líquido que se ha separado por filtracion.

a. *No se forma precipitado.* Falta de los ácidos sulfúrico, fosfórico, crómico, silícico, bórico, arsénico, arsenioso, oxálico, tártrico y cítrico, de los que por consiguiente no hay que ocuparnos en los ensayos siguientes. La observacion hecha en el § 126, 2, *a*, es aplicable á los seis últimos de estos ácidos.

b. *Se produce precipitado.* Se echa en el clórido hídrico diluido en agua.

α. *Se disuelve.* Falta del ácido sulfúrico.

β. *Queda un residuo. Ácido sulfúrico.*

4.° Se añade nitrato argéntico á una porcion del ensayo, despues de haberle *neutralizado perfectamente* con ácido nítrico si estaba alcalino, ó con amoníaco si estaba ácido. (V. la nota 1 á la pág. 149.)

a. *No se forma precipitado.* Falta de los ácidos fosfórico, bórico, crómico, silícico, oxálico, tártrico y cítrico, de los cuales no nos ocuparemos.

b. *Se forma un precipitado.*

α. *Es blanco ó amarillento.* Se hace hervir el líquido con el precipitado que tiene en suspension; su reduccion completa y rápida indica la presencia del *ácido fórmico*, de la cual podemos cerciorarnos por medio del nitrato mercurioso (§ 40b, b) teniendo en cuenta la observacion que se hace al fin de esa nota 4.

Se echa ácido nítrico sobre el resto del precipitado que está en suspension en el líquido: si se disuelve, es señal de que no contiene cloro, yodo ni cianógeno, si no se disuelve en totalidad se hallan en el residuo estos cuerpos halógenos, segun el § 126, 3, *b*, β.

β. *El precipitado formado por el nitrato argéntico es de color de púrpura.* Ácido crómico. En caso de que el líquido contenga tambien ácido arsénico, se previene para asegurarse de la presencia del ácido crómico añadir sustancia orgánica á otra porcion del líquido, con lo que producirá un precipitado amarillo. El cloro, el

yodo y el cianógeno, que tambien pueden encontrarse en el precipitado rojo formado por el ácido crómico, se buscan segun hemos dicho el § 126, 3. *b*.

Cuando el líquido contiene ácido crómico es imposible reconocer con entera seguridad la presencia del ácido fórmico, por la reduccion de la plata ó del mercurio; en tal caso no hay mas medio de descubrirle que echar en la solucion primitiva un poco de ácido nítrico, agitarla en seguida con un esceso de óxido plúmbico, filtrar y destilar el líquido filtrado despues de haber echado en él un esceso de ácido sulfúrico diluido en agua. El producto de la destilacion se ensaya segun el § 105, *b*.

5.° Si han producido precipitado el cloruro barítico y el nitrato argéntico, se descubre el ácido fosfórico segun el § 126, 5, y el ácido silícico, segun el § 100, *b*, 2.

6.° Se evapora hasta sequedad una porcion del líquido despues de haberle saturado de antemano con potasa, si estaba ácido. Este residuo, ó un poco de la sustancia primitiva si es sólida, se pone en un tubo de ensayo con alcool, se añade el tercio del volúmen del alcool de ácido sulfúrico concentrado y se pone á hervir; si entonces se desprende un olor de éter acético, que es mas sensible cuando la mezcla está fria, y cuando se agita, demuestra la presencia del *acido acético*. Lo que queda en el tubo se echa en una capsulita y se inflama; si la llama toma color verde indica la presencia del *acido bórico*.

7.° Se alcaliza debilmente por el amoniaco un poco del líquido, se filtra si es necesario, se añade cloruro cálcico, y despues de agitarlo fuertemente se deja en reposo por espacio de 10 á 20 minutos. Cuando la solucion está neutra se echa en ella un poco de cloruro amónico antes del cloruro cálcico.

a. *No se forma precipitado inmediatamente, ni despues de algun tiempo*. Falta de los ácidos oxálico y tártrico. Se pasa al nóm, 8.°

b. *Se forma precipitado inmediatamente, ó al cabo de algun tiempo*. Se filtra, se guarda el líquido para estudiarle segun el 8.° y se lava el precipitador.

Se pone en digestion este precipitado sin calentarle y se agita con una solucion diluida de potasa cáustica; se filtra en seguida y se hace hervir el líquido filtrado por algunos instantes; si entonces se separa un precipitado, indica la presencia del *ácido tártrico*.

Se echa solucion de yeso en el líquido primitivo, despues de haberle neutralizado por el amoniaco si es necesario; si se forma un precipitado insoluble en el ácido acético y soluble en el clórido hídrico, indica la presencia del *ácido oxálico*.

8.° Se mezcla con alcool el líquido en que no ha producido precipitado el cloruro cálcico, ó en que se ha separado el precipitado formado. En este último caso es preciso echar ademas un poco de cloruro cálcico para asegurarnos de que tiene bastante.

a. *No se produce precipitado*. Falta de los ácidos cítrico y málico. Se pasa al número 9.°

b. *Se forma precipitado*. Se filtra y se trata el líquido filtrado segun el número 9; por lo que hace al precipitado, despues de haberle lavado con un poco de alcool, se trata del modo siguiente. Se disuelve sobre el filtro en la menor cantidad posible de clórido hídrico diluido en agua, se echa amoniaco en el líquido filtrado hasta que esté debilmente alcalino y se hierve por algunos instantes.

a. *Permanece trasparente*.. Falta de ácido cítrico. Presencia del *ácido málico*. Se echa nuevamente alcool en la disolucion, y se demuestra la presencia del áci-

...lo málico contenido hasta el trigo el precipitado que se forma entonces y que se transforma en una mezcla de carbon y de carbonato cálcico. Para mayor seguridad se ensaya otra porcion del líquido con el acetato plúmbico (193, c, 3.)

b. Se forma un precipitado blanco y pesado. Presencia del *ácido cítrico*. Se filtra el líquido hirviendo y se trata lo filtrado segun c para descubrir el ácido málico.

2.° Se calienta el líquido filtrado del núm. 8, b, ó el que no ha precipitado por el alcool (§ 127, 8, a.) para privarle enteramente de este. Se neutraliza en seguida exactamente por el clórido hídrico y se echa en él cloruro férrico. Si no produce un precipitado pardo claro en copos, la solucion no contiene ácido benzóico ó sucínico; si se produce y antes no se ha encontrado segun hemos dicho ácido benzóico, no puede ser debido mas que al ácido sucínico. En caso de que ya se haya encontrado el ácido benzóico se debe filtrar, lavar el precipitado y dejarle en digestion con un exceso de amoniaco. Se filtra y se evapora hasta sequedad el líquido filtrado. El residuo se ensaya para descubrir en él el ácido sucínico por medio del cloruro baríticо y del alcool. (V. adiciones y observaciones al § 104.)

10° El ácido nítrico se descubre segun el método del § 126,4.

Combinaciones en las que se deben suponer todas las bases, ácidos etc. menos comunes.

A. 2. CUERPOS INSOLUBLES EN AGUA, SOLUBLES EN LOS ÁCIDOS CLORÍDRICO Ó NÍTRICO; DETERMINACION DE LOS ÁCIDOS Ó CUERPOS QUE HACEN FUNCIONES DE TALES.

I. En el caso de no haber ácidos orgánicos.

§ 128.

En el número de estas combinaciones se colocan todos los ácidos indicados en el § 110 escepto el ácido cítrico. Este procedimiento de análisis no puede aplicarse al estudio de las combinaciones del cianógeno. (V. § 131.)

1.° Lo que hemos dicho en el § 114, 2, es aplicable aquí á los ácidos arsenicales, al ácido carbónico, al sulfúrico hídrico y al ácido crómico.

2.° Se hace hervir con ácido nítrico un poco de la sustancia y se filtra si forma un precipitado.

a. Si produce *efervescencia* puede ser debida al *ácido carbónico* ó al ácido nítrico. El primero se reconoce segun el § 100, *a*, 3; el segundo indica ordinariamente la presencia de una combinacion sulfurada.

b. Si se producen vapores de color de violeta que tiñen de azul el almidon, indican yodo.

3.° En una porcion de la solucion nítrica se echa nitrato argéntico.

a. No se produce precipitado. Se pasa al núm. 4.° porque no hay cloro.

b. Se forma precipitado. Se filtra y se lava el precipitado; se trata por el amoniaco, y si se disuelve en parte ó en totalidad es señal de que contiene *cloro*.

4.° Se hace hervir un poco de la sustancia primitiva con clórido hídrico, se filtra si es necesario, se diluye en agua y se añade cloruro baríticо á una porcion de la solucion. Si se produce un precipitado es debido al ácido sulfúrico.

5.° Otra parte de la solucion clorídrica se emplea para buscar el *ácido nítrico* por medio de la solucion de índigo y del sulfato ferroso (§ 126 4.)

En la mayor parte de los casos se le ha reconocido ya, porque detona cuando se calienta al soplete sobre un carbon.

6.° Si no se ha descubierto el yodo por el procedimiento del § 128, 2, *b*, se calienta un poco de la sustancia con ácido sulfúrico concentrado, para asegurarnos bien de que no existe. Si hay alguna combinacion de yodo se reconoce por que desprende vapores violados que tiñen de azul el almidon. (§ 101, *c*. 7).

7.° El *ácido bórico* se descubre tratando una porcion de ensayo por el ácido sulfúrico y el alcool, como en el § 99, *b*, 5.

8.° Se procede entonces á buscar el ácido fosfórico, cuya presencia ya se ha reconocido en la investigacion de las bases, si estaba unido con la barita, la estronciana, la cal, la magnesia y la alúmina. Para esto se toma el líquido que quedó aparte despues de haber separado de él los metales (§ 124), y el ácido se descubre segun el método del § 126, 5. Cuando el ácido oxálico no está combinado con la barita, la estronciana ó la cal, se le encuentra en el mismo líquido segun el método indicado en el § 126, 5; pero cuando, por el contrario, está unido á estas tierras se busca segun el § 129, 2.

9.° El *ácido silícico* se halla, segun el § 100, *b*, 3.

En cuanto á las combinaciones mas raras del bromo y del fluor, vease el fin del § 126.

Combinaciones en las que se supone la presencia de todas las bases y ácidos mas comunes.

A. 2. CUERPOS INSOLUBLES EN AGUA, SOLUBLES EN LOS ACIDOS CLORÍDRICO Y NÍTRICO, DETERMINACION ETC.

II. En presencia de acidos orgánicos.

§ 129.

1.° *Los ácidos carbónico, arsénico, arsenioso, sulfúrico, nítrico, bórico, crómico y silícico, el cloro, el yodo y el azufre* se descubren como en el § 128, y el *ácido acético* como en el 127, 6. Lo que hemos dicho para descubrir el cianógeno al principio del § 128 es aplicable aquí.

2.° Se disuelve una parte del cuerpo que hay que analizar en el clórido hídrico, se filtra para separar la solucion del precipitado que puede formarse y en el cual se descubre el ácido benzoico segun el § 127, 2; se echa en el líquido filtrado un esceso de carbonato potásico con el cual se hierve. Se filtra para separar el precipitado formado, se satura el líquido filtrado con clórido hídrico débil y se trata esta solucion para descubrir los ácidos fosfórico y oxálico segun el § 126,5 y 9; y los ácidos tártrico, cítrico, málico, succínico y benzóico segun el § 127, 7, 8 y 9. Como este procedimiento no permite descubrir pequeñas cantidades de ácido fosfórico es preferible buscarle por medio del molibdato amónico en la solucion clorídrica de la sustancia primitiva.

Combinaciones en las cuales se supone la presencia de todas las bases y acidos mas comunes.

B. CUERPOS INSOLUBLES Ó POCO SOLUBLES EN AGUA Y EN CLÓRIDO HÍDRICO; DETERMINACION DE LAS BASES, DE LOS ACIDOS Y DE LOS METALOIDES.

§ 130.

Bajo este epígrafe *comprendemos los cuerpos y combinaciones siguientes: sulfatos baritico, estroncico y cálcico, cloruros argentico y plumbico, sulfato cuprico, sulfuros mercurioso y mercurico; cloruro mercurioso; algunos ferrocianuros metálicos; algunos sulfuros también metálicos; el acido silicico, el azufre y el carbono ó carbon.*

Todavia pueden agregarse á estos algunos arseniatos acidos; aunque se encuentran entre las sustancias usadas en farmacia y tecnología tan rara vez como las modificaciones insolubles de los ácidos crómico y estánico y el fluoruro cálcico. Para mayor claridad no comprendemos en la tabla del procedimiento sistemático mas que las primeras de estas cuerpos y trataremos por separado de los caracteres y modo de reconocer los otros que se encuentran pocas veces.

Relativamente á los cianuros metálicos insolubles, vease el § 131.

A. *El residuo es blanco.* No puede por consiguiente contener de los cuerpos que hemos enumerado mas que los sulfatos *baritico, estroncico, cálcico y plúmbico; los cloruros argentico, plumbico ó mercurioso, el acido silicico y el azufre.*

No hay que ocuparse del sulfato cálcico sino cuando se ha encontrado en la solucion alcalina; ni de los compuestos plúmbicos sino en el caso de haberse descubierto *el plomo en la mezcla.*

1.° Se coloca un poco en una cucharilla de hierro haciendo llegar la llama sobre él. Si aparece olor de ácido sulfuroso, es señal de que hay *azufre*; y no contiene ningun otro cuerpo si después de calentado no deja residuo. Cuando se encuentra extremadamente poco también volatilizarse cloruro mercurioso. El aspecto exterior del residuo hallará si nos hallamos en un caso de esta naturaleza.

2.° Se echa sálfuro amónico sobre una porcion de ensayo.

a. *Permanece blanco.* Se pasa al § 130, 3 porque no contiene combinaciones metálicas.

b. Se *ennegrece negro.* Presencia cierta de una combinacion metálica y por consiguiente de *cloruros mercurioso, mercurico, argentico ó plumbico ó de sulfato plumbico.* Con él pueden hallarse también todos los cuerpos indicados en A. Su separacion se efectúa de diversos modos segun que la mezcla contenga ó no plomo. Para saber cual será necesario emplear se hace la prueba preliminar siguiente.

Se mezcla una pequeña porcion de la sustancia con sósa y se calienta á la llama interior del soplete. Si se obtiene de este modo un grano metálico que cubierto á la llama exterior forma sobre el carbon un baño amarillo alrededor, contiene *plomo.*

c. *Este ensayo preliminar ha descubierto el plomo en el residuo blanco.*

aa. Se *el residuo está hinchado se desvia y se funde la mayor parte en un crisol de porcelana á la lámpara de alcool con tres partes de sosa desecada y tres*

de cianuro potásico. Esta mezcla se funde con facilidad; se deja algun tiempo en fusion, y cuando está fria se hierve con agua, se filtra y se lava el residuo con el mayor cuidado. Se sobresatura con clórico hídrico la mayor parte de el líquido filtrado y se ensaya un poco con el cloruro barítico, si produce en él un precipitado, es debido al *ácido sulfúrico* é indica la presencia de un sulfato. En el caso en que sobresaturando la solucion de clórido hídrico se haya formado un precipitado (ácido silícico) se diluye en agua, se filtra si es necesario, y se ensaya para descubrir solamente el ácido sulfúrico. Se evapora hasta la sequedad el resto de la solucion tratada por el clórido hídrico, y el residuo se trata con agua. Si tiene alguna parte insoluble es *ácido silícico* que calentado muy fuertemente al soplete da con la sosa un vidrio claro.

Se acidifica con el ácido nítrico el resto de la solucion filtrada á la que no se ha añadido clórido hídrico, se hierve hasta que desaparezca todo el olor de ciánido hídrico y se echa sobre ella nitrato argéntico: si se produce un precipitado de cloruro argéntico es prueba de que este residuo insoluble en el agua y en el clórido hídrico contiene un *cloruro metálico*, lo cual sin embargo no debe tenerse como completamente probado sino cuando los reactivos no contienen cloro y el residuo está bien lavado.

Se lava con cuidado el resíduo obtenido por el tratamiento de la masa fundida y se echa sobre él ácido acético: si se disuelve en parte con efervescencia, la mezcla contenia sulfatos de tierras alcalinas.

Si no produce efervescencia, se adquiere la certidumbre de que faltan sulfatos de tierras alcalinas. El resíduo se trata entonces por el ácido nítrico y la solucion del modo que vamos á decir.

Si ha habido efervescencia, se echa en una pequeña porcion del líquido acético, súlfido hídrico; si produce un precipitado negro de súlfuro plúmbico, se trata del mismo modo toda la solucion acética á fin de separar todo el plomo y despues de haber evaporado, si es preciso, el líquido filtrado se trata segun el § 122, empezando desde 2, *a*. Si la porcion de ensayo que se ha tomado de la solucion acética no se altera por el sulfido hídrico, se trata el resíduo entero segun el § 122, 2, *a*. Se echa ácido nítrico sobre el resíduo insoluble en el ácido acético; se toma una pequeña porcion de este líquido, y se le añade ácido sulfúrico para descubrir el *plomo*, despues de haberle privado por la evaporacion del esceso de ácido. En seguida se diluye en bastante cantidad de agua el resto de este líquido y se echa en él clórido hídrico para descubrir *la plata*.

Si queda un residuo insoluble en el ácido nítrico, es señal de que no se le ha privado de todo el ácido acético, ó de que no se han descompuesto completamente los sultatos de las tierras alcalinas.

bb. Se hace hervir con carbonato potasico la mitad del resíduo. Si su color blanco pasa al gris ó al negro, contiene *cloruro mercurioso*. Para cerciorarse de ello se calienta la otra mitad del resíduo con la sosa desecada en un tubo de ensayo. (§ 91, *b*, 8).

β. La prueba preliminar no ha indicado plomo en el residuo blanco. Se echa sobre él un esceso de súlfuro amónico, con el cual se deja en digestion por algun tiempo. Se lava y se hierve el precipitado con ácido nítrico.

aa. Se disuelve enteramente, escepto el azufre que se separa. No hay absolutamente mas que *cloruro argéntico*. Para cerciorarse de ello, se demuestra por

el clórido hídrico la presencia de la *plata* en la solucion nítrica, y la del cloro sobresaturando con ácido nítrico el líquido sulfo-amónico que se ha separado por filtracion del sulfuro argéntico formado; se le hierve para desalojar todo el súlfido hídrico; se quita por la filtracion todo el azufre que se ha separado de él y se ensaya por el nitrato argéntico.

bb. Ademas del azufre queda otro residuo insoluble.

aa. Es negro: Mercurio. Se filtra y se descubre en la solucion la plata por el clórido hídrico, despues se calienta el precipitado con agua regia: si entonces se disuelve todo menos el azufre que se ha precipitado, está terminada la análisis, pues que estaremos seguros de que no hay sulfatos de tierras alcalinas ni ácido silícico.

Si queda un residuo blanco se lava y se trata segun el § 130, A, 3.

Para asegurarse de la presencia del mercurio se ensaya la solucion en agua regia por el cobre bien limpio y por el cloruro estañoso. (§ 130, 2)

En cuanto al cloro que puede hallarse en el líquido sulfo-amoniacal filtrado, se reconoce tratándole segun el método esplicado en *aa.*

ßß. No es negro. Falta de mercurio, por consiguiente se trata segun el núm. 3.

3.° Se funde este residuo ó el primitivo, en el caso indicado en el § 130, A, 2, *a*, en un crisol de porcelana, mas lo hubiera de platino, con 6 veces su peso de una mezcla de partes iguales de sosa desecada y de cloruro potásico. Es mejor sin embargo, fundirle con cuatro partes de carbonato sódico-potásico en un crisol de platino en la lámpara de alcool de doble corriente. Se echa agua sobre la masa fundida cuando está fria, se hierve, se filtra y se lava el residuo que haya quedado hasta que el cloruro barítico no determine mas precipitado en el agua de lavado que se separa de él, teniendo cuidado de no reunir esta agua de lavado con el primer líquido filtrado. Se sobresatura este con clórido hídrico, y se ensaya un poco por el cloruro barítico: si produce un precipitado es señal de la presencia de *sulfatos de tierras alcalinas*. Se evapora el resto hasta sequedad; y si queda un residuo insoluble en el agua, es producido por el *ácido silícico*.

4.° Si despues de haber lavado la masa fundida con carbonato sódico-potásico, ó con sosa y cloruro potásico, queda un residuo, indicará la presencia de los *sulfatos de las tierras alcalinas*. Despues de lavado perfectamente se echa sobre el clórido hídrico. Si se disuelve totalmente ó en parte con efervescencia, podemos deducir con seguridad la presencia de sulfatos térreos. Se trata la solucion clorídrica segun el § 132 desde 2, *a*. Cuando el clórido hídrico no disuelve todo el residuo es porque no se ha separado todo el ácido silícico, ó porque no se han descompuesto totalmente los sulfatos de las tierras alcalinas.

B. *El residuo no es blanco.* Su color permite sacar desde luego muchas conclusiones, como sucede por ejemplo con el sulfuro mercúrico, el súlfido arsenioso, etc.

1.° Se ensaya á ver si es *azufre* segun el § 130, A, 1.

2.° Se echa agua regia sobre la mayor parte del residuo, y se pone á hervir, se filtra en caliente, se hierve de nuevo, y si queda sobre el filtro ademas del *azufre* un precipitado, se añade agua, se vuelve á hervir, y se filtra en el primer líquido. Se evapora casi hasta la sequedad el líquido filtrado, se disuelve el residuo con un poco de agua y se ensaya una parte de él con el ácido sulfúrico para hallar el *plomo*, y otra por el cobre bien limpio para descubrir el mercurio

(Si segun el § 109 se ha usado de un líquido clorídrico para la investigacion de las bases, es preciso utilizar la solucion en agua regia para la investigacion de los metales, siguiendo la marcha acostumbrada; porque pueden aun encontrarse en el cuerpo primitivo otros sulfuros metálicos insolubles ó poco solubles en el clórido hídrico)

3.° Si ademas del azufre que se ha separado, y que no se ha disuelto completamente, ha dejado el agua regia otro residuo, es preciso lavarle bien, y hasta que el agua de locion deje de dar precipitado negro por el súlfido hídrico, en el caso en que el líquido contenga una sal de plomo.

a. Es blanco. Se ensaya un poco por el sulfuro amónico.

α. Se ennegrece. Se digiere todo el residuo con sulfuro amónico y en seguida se procede segun hemos dicho en el § 130, A, 2, *b*, *β*.

β. Permanece blanco. Se trata el residuo como ya hemos dicho en el § 130, A, 3.

b. El residuo insoluble en el agua regia es negro. Presencia del carbon, bajo cualquiera de sus modificaciones: carbon de madera, de tierra, de huesos, grafito etc. Si se quema completamente cuando se calienta sobre una lámina de platino ó al sop'ete, es señal de que existe solo, sin haber con él otras sustancias, mientras que si la combustion es incompleta (grafito) puede contener tambien *cloruro argéntico, sulfatos de tierras alcalinas* y *ácido silícico*, lo cual obliga á tratar el residuo segun el § 130, B, 3, *a. α*.

4.° Ademas de los ácidos y cuerpos electro-negativos de que ya hemos hablado, solo podemos encontrar en el caso que nos ocupa *cloro y ácido sulfúrico*. Para descubrirlos se pone en digestion con un esceso de sulfuro amónico el resto del residuo insoluble en el clórido hídrico, despues se hace hervir la mitad del líquido filtrado con un esceso de clórido hídrico y la otra mitad con otro esceso de ácido nítrico, en seguida se filtran estos dos líquidos. La solucion clorídrica se trata por el cloruro barítico para descubrir el *ácido sulfúrico*: y la nítrica por el nitrato argéntico para descubrir el *cloro*.

La modificacion insoluble de los *óxidos estáñico y crómico* se reconoce por medio del soplete. El primero mezclado con la sosa y el cianuro potásico da cuando se calienta sobre el carbon á la llama de reduccion un grano metálico blando desprovisto de baño al rededor. El segundo que se reconoce desde luego por su color verde debe calentarse con la sal de fosforo (§ 88, *b*, 6) ó bien fundirse con sosa y salitre (§ 88, *b*, 5).

Se reconoce el *ácido de los arseniatos insolubles* calentendolos al soplete ó reduciendolos en un tubo de ensayo (§. 95, *d.*) Para hallar sus bases es preciso descomponerlos haciendolos hervir con ácido sulfúrico concentrado.

El *fluoruro cálcico* se descubre descomponiendole con el ácido sulfúrico concentrado en un crisol de platino. El *fluor* se reconoce en que ataca al vidrio, mientras que la *cal* queda en el residuo unida al ácido sulfúrico formando yeso.

Existen aun otros compuestos que despues de calentados hasta el rojo se vuelven insolubles en los ácidos; pero su estudio escederia los límites de una obra tan elemental como esta.

§ 141

Procedimiento especial de análisis para las combinaciones insolubles en el agua del cianógeno, ferrocianógeno, etc. (1).

Como sucede que tratando estas combinaciones por el procedimiento ordinario de análisis se pueden obtener reacciones tan opuestas á las que debieran manifestarse, que con mucha facilidad pudieran inducirnos á error, y como ademas su solucion en los ácidos es por lo general incompleta; creemos deber de proponer un procedimiento especialmente especial y seguro.

Despues de privar enteramente al cuerpo, por lavarlos en agua, de todas las sustancias solubles que estén mezcladas con él, se le hace hervir en una fuerte legía de potasa cáustica. Al cabo de algunos minutos de ebullicion, se echa un poco de carbonato potásico, y se continua hirviéndole.

a. *No se disuelve enteramente.* En este caso se puede asegurar la falta de tierras alcalinas, del níquel, del cadmio, del bismuto y de la plata. Se echa un exceso de súlfido hídrico en la solucion alcalina.

a. *No se produce un precipitado persistente.* Falta del cinc, del plomo y del cobre (2). Se echa en la solucion alcalina ácido nítrico hasta que esté ácida y despues súlfido hídrico, sino desprende un fuerte olor á él.

aa. *No se produce precipitado.* Falta de mercurio, estaño, arsénico, antimonio, oro y platino. En este caso no puede haber en la solucion mas que alcalinas y metales capaces de formar con el cianógeno radicales compuestos. Por consiguiente despues de ensayar una parte de la solucion añadiendo sucesivamente potasa, una sal ferroso-férrica y cianuro hídrico para convertir en ella el cianógeno en se evapora hasta la sequedad, se funde el residuo y se echa en una pieza de porcelana; se hierve con agua y en el nuevo residuo que queda se busca el hierro, el manganeso, el cobalto y la alumina. En seguida se pasa á estudiar la solucion, en la cual se echa acetato potásico, y despues acetato plúmbico para descubrir el ácido crómico, porque bajo esta forma se obtiene todo el cromo existente en la mezcla. Los demas ácidos que pueden encontrarse en ella tambien se buscan segun el § 126.

bb. *Hay precipitado.* Se filtra y se trata segun el § 118, 3 para descubrir en él el mercurio y los metales del 6.° grupo. Mediante la marcha indicada en el § 131, *b*, *a*, *aa*, se descubre, en el líquido filtrado el cianógeno, la alumina, el hierro, el manganeso, el cobalto, el cromo y los ácidos en general.

a. *Se forma precipitado.* Se filtra y el precipitado se disuelve en el ácido nítrico procediendo á su estudio ulterior segun el § 117. III, y advirtiendo que no puede contener mas que cinc, plomo, cobre (y tambien mercurio). El líquido filtrado se trata con con arreglo al § 131, *a*, *a*.

b. *Queda un residuo insoluble en la potasa.* Se le hace hervir repetidas veces en agua y se filtra. Se disuelve y se ensaya el residuo segun el § 118, A, 2. La solucion alcalina se trata segun el § 131, *a*.

(1) Antes de aplicar este procedimiento de análisis, se deberán leer las observaciones al par. 71, al fin del segundo capítulo.

(2) Queda el óxido cúprico entre los óxidos insolubles en la potasa cáustica, porque su hidrato queda en suspension, aun despues de la ebullicion en una legía concentrada, en tal estado de division que es difícil *frecuentemente* distinguir este líquido turbio de una verdadera solucion.

§ 132.

Reglas generales que hay que observar para descubrir las sustancias inorgánicas en presencia de las orgánicas que pueden encubrir las reacciones de un modo ú otro.

Segun dejamos dicho en la introduccion, los casos que aquí pueden presentarse son tan variados que es absolutamente imposible indicar para cada uno de ellos un procedimiento especial. Por esto solo haremos mencion aquí de los métodos aplicables á la mayor parte de los casos que pueden presentar dificultad al operador.

1.° *El cuerpo se disuelve en el agua, pero su solucion es de color oscuro, ó es mucilaginosa.*

a. Se hace hervir una porcion del líquido con clórido hídrico, y se va echando en él poco á poco clorato potásico hasta que haya desaparecido totalmente el olor del cloro, se dilluye en agua y se filtra. El líquido filtrado se trata como de costumbre, empezando por el § 118.

b. Se hierve por algun tiempo otra porcion con ácido nítrico y se busca en el líquido filtrado la plata, la potasa y el clórido hídrico. Cuando se puede destruir por el ácido nítrico la materia colorante, gomosa, etc; se deberá preferir al clorato en la mayor parte de los casos.

c. Por este procedimiento podrian no descubrirse los óxidos alumínico y crómico. Si hubiese motivo para sospechar su existencia, es preciso hacer detonar con salitre y un poco de carbonato sódico una tercera porcion de la sustancia primitiva y hervir en agua la masa fundida. La alúmina se hallará en el residuo insoluble en el agua, y el cromo en la solucion en estado de ácido crómico.

2.° *El cuerpo es insoluble ó solo se disuelve en parte en el agua hirviendo.* Se filtra y se trata la solucion segun el § 117 ó si es preciso decolorarla, segun el § 132;1.

Cuando no se puede filtrar la solucion se trata segun el § 132, 2 *c*.

El resíduo puede afectar diversas formas.

a. Es graso. Se quita la grasa por medio del éter; y el resíduo, si queda alguno, se trata segun el § 109.

b. Es resinoso. En vez del éter, se usa del alcool ó de una mezcla de ambos.

c. Es de otra naturaleza. Por ejemplo de fibra muscular. Se deseca y se tritura la mayor parte con tres ó cuatro veces de salitre puro; y la mezcla se hace detonar en pequeñas porciones en un crisol enrojecido. La materia obtenida de este modo se trata segun el § 109, A. Se hace hervir otra porcion del resíduo insoluble en el agua, con agua regia; se filtra y se busca el mercurio en la solucion obtenida de este modo. En lo que queda de la sustancia se busca el amoniaco segun el § 125.

§ 133.

IV Investigaciones comprobantes.

Cuando siguiendo la marcha indicada se han hallado, las bases, los ácidos y los cuerpos electro-negativos que componen una mezcla, suele ser necesario en muchos casos ó al menos conveniente en la mayor parte de ellos, comprobar de un modo cualquiera los resultados obtenidos. Esto se consigue con los cuerpos

que pueden caracterizar bastante pronunciadas para descubrir claramente su presencia, aunque estén mezcladas con otras. Sin embargo, no es preciso emplear estas reacciones exclusivamente especiales sino cuando se quiere estudiar mas á fondo el cuerpo *encontrado* á fin de asegurar completamente su identidad.

Hay otras muchas cuerpos que no presentan estas reacciones marcadas: y en este caso en vez de deducir su presencia por reacciones decisivas, no podemos llegar á reconocerla sino probando que los que hemos observado y que nos indican la presencia de cierto cuerpo no pueden provenir de otro que deseamos descubrir. Así por ejemplo, se encuentra frecuentemente amoniaco en un líquido que no lo contiene, y esto es debido á que el aire del laboratorio está cargado de él: de un modo se cree descubrir la alúmina que no proviene ordinariamente mas que de la impureza de la solucion de potasa empleada; de modo que es preciso asegurarse de que tienen que se estudia su sitio otros cuerpos análogos.

Como hemos encontrado antes detalladamente todas las reacciones que se pueden emplear para comprobar un análisis, así como las precauciones que hay que tomar para que los reactivos y los medios de asegurarse de su pureza, escusamos volver á repetirlo en este lugar. Es pues preciso dejar á la inteligencia del discípulo todo lo que se refiere á las investigaciones comprobantes.

CAPITULO II.

Esplicacion del procedimiento práctico seguido de notas y adiciones.

1 Observaciones sobre el ensayo preliminar, á los pár. 108 y 110.

Segun hemos tenido ya ocasion de decir, puede muchas veces deducirse de antemano una conclusion cierta sobre la naturaleza de un cuerpo por la sola inspeccion de sus propiedades físicas, especialmente cuando no está mezclado con otros. Así, por ejemplo, cuando se examina un cuerpo que es de color blanco, desde luego puede decirse que no es cianuro, cuando se observa uno muy ligero se podrá asegurar que no es una combinacion de plomo, etc.

Como los datos de esta especie conducen por lo comun con mas prontitud al resultado, son convenientes y admisibles siempre que nos limitemos á mirarlos únicamente como *probabilidades*, pues de no hacerlo así, se incurriremos en muchos errores á querer *adivinar* desde luego la presencia de los cuerpos, contentándose en fundar de tales datos, en términos que no tuviesen los resultados que indican su falta, á menos á parar á resultados *erróneos*.

Para estudiar los cambios que experimenta una sustancia cuando se espone á una elevada temperatura, se puede usar un tubo como en vez de una cucharilla de hierro, de tubitos de vidrio cerrados por una estremidad, de 6 á 8 centímetros de largos, los cuales tienen la ventaja de no permitir fácilmente que pase desapercibida la presencia de los cuerpos volátiles, de las sustancias orgánicas, etc., y se puede por lo tanto juzgar mejor acerca de su naturaleza. Sin embargo, como para cada ensayo se necesita emplear un nuevo tubo, es preferible el uso de la cucharilla de hierro, cuando se trata de ejercitarse en el análisis.

Realizamente al ensayo preliminar al soplete, observaremos que mientras el discípulo no haya adquirido la esperiencia indispensable para este género de pruebas, y su ojo práctico, no puede estar fácilmente conducidas de estos ensayos

piroquímicos. Sucede muy frecuentemente que si nos contentamos con la presencia de un ligero baño para asegurar la existencia de un metal, ó fiamos en la no coloracion por el nitrato cobáltico para dar por cierta la falta de otro; incurriremos directamente en equivocaciones acerca de la naturaleza de las partes constituyentes de una mezcla, ú omitiremos algunas de ellas, ya porque las reacciones no siempre son faciles de producir, ya porque pueden variar por circunstancias accidentales.

Por último habiendome hecho conocer la esperiencia que muchos principiantes creyendo que las investigaciones especiales bastan para el exámen de una sustancia, y con objeto de ganar tiempo ó evitarse trabajo, no hacen ninguna prueba preliminar; debo observar aqui, para demostrar cuan inconsiderado es este modo de operar, que obrando de tal manera podrán invertirse horas enteras en investigar todos los ácidos orgánicos sin hallarlos, porque la mezcla no los contenia; cosa que se hubiera sabido desde luego por medio del ensayo preliminar.

II. OBSERVACIONES SOBRE LA DISOLUCION DE LOS CUERPOS, AL PAR. 109.

Al considerar los caracteres de los grupos que hemos establecido en el § 109 para todos los cuerpos, á escepcion de los metales libres, fundandonos en su modo de obrar en presencia de ciertas disoluciones, podria creerse que sus límites son mas marcados que lo que en efecto son. La falta de precision que esta division presenta proviene de los cuerpos llamados poco solubles, y á ellos son debidos muchos de los errores en que incurren los principiantes. Debemos, pues añadir algunas palabras sobre esta division en general.

Es bastante dificil establecer cuales son los cuerpos solubles é insolubles en agua, porque el número de estos últimos es muy grande y hay entre ellos y los que se disuelven un tránsito casi insensible. Se podria tal vez adoptar como límite el sulfato cálcico que se disuelve en 430 partes de agua, porque la sensibilidad de los reactivos que poseemos para descubrir el ácido sulfúrico y la cal no deja nada que desear, pues que se pueden determinar con precision los indicios mas pequeños de ellos.

Cuando se ensaya si un líquido tiene alguna cosa en disolucion evaporando una gota de él sobre una hoja de platino, se obtiene por lo comun un indicio tan debil que da lugar á dudar sobre la conclusion que se deberá deducir. En este caso se emplea 1.° el papel de tornasol á fin de determinar que reaccion ejerce el líquido, 2.° el cloruro barítico del que se echa una gota en una porcion del mismo líquido, 3.° el carbonato potásico que se echa en otra porcion. Si estos reactivos no producen ningun cambio en la solucion y ademas es neutra, es inútil buscar en ella las bases ó los ácidos. Podemos estar persuadidos de que el cuerpo que origina un ligero residuo que se pone en evidencia por la evaporacion pertenece á los cuerpos insolubles en agua, entre los que es preciso colocarle, pues que los ácidos y las bases que tienen mas tendencia á producir compuestos insolubles no han sido descubiertos en este líquido por los reactivos de que se ha usado á pesar de su esquisita sensibilidad.

Cuando el agua tenga alguna cosa en disolucion deberá siempre el discípulo buscar en ella separadamente los ácidos y las bases, porque de esta manera aprenderá mas facilmente á conocer la naturaleza de las combinaciones que pueden existir en la mezcla y á sacar de ello conclusiones mucho mas seguras. Estas dos

ventajas compensan ampliamente lo enojoso que es buscar el mismo cuerpo en una solucion acuosa y en una ácida.

Los cuerpos insolubles en agua y solubles en los ácidos clorídrico y nítrico son pocas escepciones los fosfatos, arseniatos, arsenitos, boratos, carbonatos y oxalatos terreos y metálicos; como igualmente muchos tartratos, citratos, malatos, benzoatos y sucinatos; los óxidos y los sulfuros de los metales pesados; la alúmina, la magnesia; y tambien muchos yoduros y cianuros metálicos, etc. Casi todas estas combinaciones se descomponen ó por el ácido hídrico diluido, ó por el concentrado. (Veanse las escepciones en el § 120.) Si la mezcla contiene óxido argéntico, se obtienen entonces compuestos insolubles, y si contiene óxido mercurioso ó plúmbico, poco solubles. Este inconveniente no se presenta cuando se emplea el ácido nítrico que por lo comun disuelve completamente las sustancias que no se disuelven sino en parte en el clorídrico hídrico. En cambio el ácido nítrico, no disuelve los óxidos antimónico y estánico, ni el sulfo-óxido plúmbico, ademas de todas las sustancias insolubles en los ácidos simples; y otras muchas solo las disuelve mas ó menos completamente. Por lo tanto si el cuerpo no se disuelve enteramente en el ácido nítrico (fuera abstraccion del azufre que puede acompañarle) la marcha de la análisis continua ya sea de la manera en el clorído hídrico, ó fin de que el mismo haga este punto de vista esté tratado con la posible precision la tercera division de los cuerpos insolubles en agua.

Sucede frecuentemente cuando disolvemos en el ácido nítrico los metales ó sus aleaciones, que se separa el *hervir* junto un precipitado blanco, aunque no contengan estaño ni antimonio. Los precipitados confunden muchas veces estos precipitados con los que forman los metales de que acabamos de hablar, á pesar de su aspecto enteramente distinto. Tales precipitados son debidos á nitratos que poco solubles en ácido nítrico en presencia del cual se encuentran, se disuelven con facilidad en el agua. Por lo que antes de deducir de un precipitado blanco insoluble la presencia del estaño ó del antimonio, deberemos ensayar si es soluble en agua.

III. OBSERVACIONES A LAS INVESTIGACIONES ESPECIALES, DESDE EL PAR. 119 AL 121.

A. Ojeada general sobre la marcha de la análisis, y su esplicacion.

a. Investigacion de las bases

Al tratar en el tercer capítulo de la primera division, del modo de obrar los cuerpos sobre los reactivos, hemos dividido las bases en 6 grupos y hemos indicado para cada uno de ellos la manera de aislar ó reconocer las bases que hacen parte de él cuando se hallan aisladas entre sí. Estos grupos son con corta diferencia los mismos que los que la marcha analítica nos conduce á establecer entre las bases. El procedimiento analítico indicado desde el § 117 al 125, respecto de las mezclas en que se supone la presencia simultánea de todas las bases, se funda en esta division en grupos y en la investigacion de los metales que componen cada uno de ellos. No hemos esperado allí mas que el procedimiento puramente práctico, y hemos entrado en detalles inútiles para la comprension del procedimiento teórico, de que vamos á dar la clave en este lugar esplicando en que bases se funda esta division en grupos. En cuanto al reconocimiento especial de las bases, nos remitimos á lo que se ha dicho en las notas y observaciones relativas á los § 86 al 95.

Los principales reactivos de que nos servimos en análisis para establecer estos grupos generales entre las bases son: el *clórido hídrico, el súlfido hídrico, el sulfuro amónico y el carbonato amónico.* El órden en que se usan es el mismo en que están indicados. El sulfuro amónico juega un doble papel.

Supongamos que tenemos reunidos en un mismo líquido todas las bases, el ácido arsenioso y por último el fosfato cálcico (que puede servirnos de tipo de las sales terreas alcalinas solubles en los ácidos y precipitadas sin alteracion de aquella solucion por los álcalis): por consiguiente todos los cuerpos de que nos hemos ocupado al tratar de la investigacion de las bases.

El cloro no forma compuestos insolubles sino con los óxidos argéntico y mercurioso; el cloruro plúmbico es poco soluble en el agua. El cloruro de mercurio insoluble, corresponde al protóxido de este metal. Si echamos, pues, en el líquido

1.° *clórido hídrico,*

precipitaremos los óxidos de los metales de la primera division del quinto grupo, esto es los óxidos argéntico y mercurioso: y si la solucion está concentrada puede precipitarse tambien una parte de plomo, en estado de cloruro. Pero de este último no hay necesidad de ocuparse porque el líquido retiene siempre bastante plomo para que se le pueda reconocer con facilidad.

El súlfido hídrico precipita de una solucion que contenga un ácido mineral libre, todos los óxidos del 5.° y 6.° grupo, porque la afinidad que tienen sus radicales metálicos con el azufre, unida á la del oxígeno respecto del hidrógeno, es tan poderosa que supera á la afinidad reunida de los mismos metales para con el oxígeno, y á la de sus óxidos con el ácido fuerte, en presencia del cual se hallan, aunque haya un *esceso* de este último. En aquellas circunstancias ninguna de las otras bases se precipita, en particular las del primero, segundo y tercer grupo, porque no forman sulfuros insolubles en el agua: ni tampoco las del cuarto grupo porque la afinidad de sus radicales metálicas con el azufre, unida á la de su oxígeno para con el hidrógeno, no son bastantes á vencer la del metal hácia el oxígeno, y la de su óxido con el *ácido fuerte en esceso,* en cuya presencia se encuentra.

Si despues de haber separado de la solucion por una adicion de clórido hídrico los óxidos argéntico y mercurioso echamos en este líquido ácido

2.° *súlfido hídrico,*

precipitaremos el resto de los óxidos del 5.° grupo, igualmente que los del sesto á saber: los óxidos *plúmbico, mercúrico, cúprico, bismútico y cádmico*; asi como tambien los óxidos *aúrico, platínico, estañoso, estáñico y antimónico*; *y los ácidos arsenioso y arsénico.* Todos los demas óxidos quedan en disolucion sin alterarse, ó bien en un grado inferior de oxidacion, como por ejemplo el óxido férrico, el ácido crómico etc.

Los sulfuros correspondientes á los óxidos del sesto grupo, tienen la propiedad de unirse á los sulfuros metálicos electro positivos (sulfuros de álcalis) y formar con ellos sulfo-sales solubles en agua, propiedad que no poseen los sulfuros correspondientes á los óxidos del 5.° grupo. Por consiguiente si se tratan en seguida todos los metales precipitados por el súlfido hídrico con

3.° *los sulfuros amónico ó potásico.*

quedarán intactos los sulfuros mercúrico, plúmbico, cuprico, bismútico y cádmico; mientras que los de oro, *platino*, *antimonio*, *estaño* y *arsénico* se unirán á los sulfuros amónico ó potásico y quedarán en disolucion en el líquido en el que basta echar un ácido para precipitarlos sin alteracion, á cuanto mas como sucede al sulfuro estáñico bajo un grado superior de sulfuracion, lo cual proviene de que estan unidos al sulfuro amónico. Este efecto se produce porque el ácido destruye la sulfosal que se habia formado, es decir el sulfuro amónico ó potásico, se descompone para formar, á espensas del agua que descompone, por una parte una base oxidada que es el amoniaco ó la potasa, y por otra ácidos hídricos. La primera se une al ácido añadido y la segunda se desprende, mientras que el sulfuro metálico ácido—negativo puesto en libertad, se precipita. (En el caso en que el ácido empleado es un hidrácido se verifica lo recíproco de otra manera, es decir se une el amoniaco y su hidrógeno al azufre.) Al mismo tiempo se espera venir, que el sulfuro ácido contiene siempre un esceso, y estas es el motivo que da el sulfuro metálico precipitado un color siempre mas claro que el que en realidad tiene, por lo cual debeis tenerlo presente en el caso que nos ocupa.

De todos los óxidos que contenia la solucion solo quedan en ella los álcalis, las tierras alcalinas, la alúmina y el óxido crómico, porque sus sulfuros son solubles en el agua ó porque sus sales no se alteran con el sulfido hídrico. Tambien se encuentran con ellos los óxidos del 5.° grupo que por el contrario se habrian precipitado por el sulfido hídrico si la presencia de un ácido libre en el líquido no se hubiera opuesto á ello; porque sus sulfuros correspondientes son insolubles en agua. En consecuencia si quitamos la causa que impide que se precipiten, es decir el ácido libre, neutralizando la disolucion, y en seguida hacemos pasar sulfido hídrico, ó simplemente añadimos

4.° *sulfuro amónico*,

que reune en sí las dos condiciones de precipitacion de que hemos de hablar, precipitaremos los sulfuros correspondientes á los óxidos del 4.° grupo, á saber: los sulfuros *ferroso*, *manganoso*, *cobáltico*, *níquelico* y *cíncico*. Con ellos tambien se precipitan los *óxidos alumínico y crómico* y el *fosfato cálcico*, porque la afinidad del amoniaco para con el ácido de las sales alumínicas y crómicas es mayor que tambien para con el que tiene en disolucion el fosfato cálcico, produce una descomposicion del agua, cuyos elementos forman con el sulfuro amónico óxido amónico que se une al ácido en cuyo presencia se halla, y sulfido hídrico que se desprende porque no puede combinarse ni con los óxidos precipitados ni con el fosfato cálcico. He aquí la causa de que estos dos óxidos y esta sal se precipiten en aquellas condiciones.

La solucion no contiene ya mas que las tierras alcalinas y los álcalis. Como los carbonatos neutros de las primeras son insolubles en agua, y los de los segundos son, por el contrario, muy solubles, si echamos en el líquido

5.° *carbonato amónico*,

y le hacemos hervir á fin de descomponer los carbonatos ácidos que puedan haberse formado, deberemos precipitar todas las tierras alcalinas. Así sucede con la baryta, la estroncyana y la *cal*, pero no con la magnesia que residirá con gran

tendencia á formar combinaciones dobles con las sales amoniacales no puede precipitarse sino parcialmente, y nunca del todo si el líquido contiene suficiente cantidad de una sal amoniacal cualquiera. Para que no haya esta incertidumbre antes de echar el carbonato amónico en el líquido, se añade cloruro amónico á fin de impedir totalmente que la magnesia se precipite.

Solo quedan, pues, ya en la solucion la magnesia y los álcalis. De la presencia de la primera nos aseguraremos por medio del fosfato sódico y de un esceso de amoniaco; pero para separarla, tenemos que adoptar otro procedimiento á fin de no dificultar la análisis ulterior con la introduccion del ácido fosfórico. Este procedimiento de separacion está fundado en la insolubilidad de la magnesia pura. Se calienta hasta el rojo la mezcla para desprender las sales amoniacales; la magnesia se precipita por la barita y entonces en el líquido se encuentran la sal barítica formada con el esceso de barita cáustica añadida y todos los álcalis. Se precipita el esceso de barita cáustica y la sal barítica que se ha formado, echando en el líquido carbonato amónico. Entonces no existen ya en la solucion mas que los álcalis fijos y el esceso de sal amónica que se ha empleado: y calentando hasta el rojo la mezcla quedan solos los álcalis fijos. Es mejor separar la barita por este medio que no por el ácido sulfúrico, porque asi los álcalis quedan en estado de cloruros que es la forma mas adecuada tanto para su separacion como para su determinacion.

Fácilmente se conoce que para descubrir el amoniaco es preciso recurrir á un nuevo ensayo.

Investigacion de los ácidos.

Para no perder tiempo en investigaciones inútiles, es necesario antes de proceder á la de los ácidos y de los cuerpos electro-negativos, dedicarse á descubrir de antemano aquellos ácidos que pueden existir en la mezcla, segun las bases halladas y la clase á que pertenece en razon de su solubilidad el cuerpo que se analiza. Para este estudio será muy conveniente la tabla que está á continuacion del apéndice.

Los reactivos generales que empleamos en la investigacion de los ácidos son como ya hemos dicho en otra parte, el *cloruro barítico* y el *nitrato argéntico* para los inorgánicos; y los *cloruros cálcico y férrico* para los orgánicos. Lo primero que hay que hacer es cerciorarse de si la mezcla contiene solo ácidos orgánicos ó ácidos inorgánicos, ó unos y otros á la vez.

En la investigacion de las bases, los reactivos generales nos sirven para dividirlas en verdaderos grupos; mientras que en la de los ácidos solo nos dan á conocer la presencia ó falta de los diversos ácidos que componen cada grupo.

Supongamos, asi como lo hemos hecho respecto de las bases, que tengamos en la misma solucion todos los ácidos de que ya hemos tratado, y que esten unidos con la sosa.

La barita forma con los ácidos sulfúrico, fosfórico, arsénico, arsenioso, carbónico, silícico, bórico, crómico, oxálico, tártrico y cítrico combinaciones insolubles en agua: pero que todas, exceptuando el sulfato barítico, se disuelven en el clórido hídrico. Por consiguiente si echamos en un líquido néutro ó despues de neutralizado

1.° *cloruro barítico,*

y produce un precipitado, sabemos desde luego que por lo menos contiene uno de los ácidos que acabamos de enumerar. Añadiendo cloruro bárico, sobre el precipitado formado, descubriremos el ácido *sulfúrico*, si no se disuelve aquel, puesto que solo el sulfato barítico presenta este carácter.

Cuando este ácido está contenido en la orina solo pueden descubrirse con precision por medio del cloruro barítico algunos de los otros ácidos enumerados; lo cual previene de que filtrando la solucion clorúrica de los demas precipitados baríticos y saturándola despues por el amoniáco, no se puedan separar de ella por ejemplo el borato, tartrato, citrato, etc. baríticos, porque son solubles en la sal amoniacal en cuya presencia se hallan. Por esta razon no podemos emplear el cloruro barítico para separar todos los ácidos de que hemos hablado, y solo le usamos para aislar el sulfúrico. Esto no obstante con es sumamente útil porque cuando no produce precipitado en un líquido ácido ó alcalino indica la falta de todos los ácidos mencionados.

La plata en union del cloro, del bromo, del yódo y del cianógeno forma, así como el óxido argéntico con los ácidos fosfórico, arsenioso, arsénico, bórico, crómico, silícico, oxálico, tártrico y cítrico, combinaciones insolubles en agua. Todas menos el yoduro argéntico son solubles en el amoniáco, y todas, esceptuando el cloruro, el bromuro, el yoduro y el cianuro, se disuelven en el ácido nítrico. Así que si estando perfectamente neutralizado el líquido echamos en él

2.° *nitrato argéntico,*

sabremos al punto si contiene algun sólo ácidos, hablando en general, á lo menos respecto de la mayor parte de ellos. Los ácidos crómico, arsénico y otros cuyas sales argénticas son de color, se pueden reconocer desde luego con bastante seguridad por el color del precipitado. Echando ácido nítrico sobre el precipitado, reconocemos la presencia de los cuerpos indagados, en que sus sales argénticas no se disuelven en él, al paso que todas las de un ácido asignado son solubles.

El nitrato argéntico no puede servirnos para aislar completamente todos los ácidos que forman con el óxido argéntico sales insolubles en agua, por la misma razon que el cloruro barítico. La sal amoniacal que se forma *antes* y que allí impedia la precipitacion de muchas sales baríticas, dificulta tambien aquí la separacion por el amoniáco de muchas sales argénticas del líquido ácido que las tiene en disolucion. He aquí porque el nitrato argéntico, á no ser en el caso de separarse del cloro, del bromo, del yodo y del cianógeno, y para descubrir el ácido crómico y algunos otros en que nos es de mucha utilidad, no es realmente tan precioso como el cloruro barítico, que en el caso de que no se precipiten las soluciones nuestras descubre la falta de todos los cuerpos que acabamos de examinar.

La union de estos dos reactivos sobre la solucion que se va á analizar indica desde luego si deberán hacerse todos los ensayos de que hemos hecho mencion, y cuales de ellos se pueden omitir. Si por ejemplo se ha obtenido por el cloruro barítico un precipitado y el nitrato argéntico no le ha producido, deberá concluirse, si el líquido no contiene sales amoniacales, que es inutil buscar los ácidos fosfórico, crómico, bórico, silícico, arsenioso, arsénico, oxálico, tártrico y ci-

trico. Tampoco habrá que buscar otros muchos cuerpos en el caso en que no se obtenga precipitado mas que por el nitrato argéntico y no por el cloruro barítico. Por lo dicho se ve cuantas investigaciones especiales pueden evitar estas simples consideraciones.

Volvamos ahora al caso en que supusimos la presencia de todos los ácidos en el mismo líquido, en que ya hemos determinado el *cloro*, *el yodo*, *el bromo y el cianógeno* (cuerpos cuyo procedimiento de separacion hemos indicado en las notas y observaciones al § 101) así como tambien el *ácido sulfúrico*. Habiendo precipitado este líquido los dos reactivos empleados, puede por consiguiente contener todos los ácidos indicados como capaces de precipitarse por ellos. Como el modo de reconocerlos está basado en esperimentos especiales para cada uno de ellos, no le espondremos de nuevo en este lugar. Lo mismo haremos respecto de los demas ácidos inorgánicos que son los ácidos clórico y nítrico.

Entre los orgánicos, los ácidos oxalico, tártrico y racémico se precipitan en frio de su solucion neutra por el cloruro cálcico, aun en presencia del cloruro amónico. Esta precipitacion solo tiene lugar despues de algun tiempo, cuando el ácido tártrico se encuentra bajo la forma de tartrato amónico; del mismo modo que el citrato cálcico en presencia de una sal amoniacal no se precipita sino cuando se hierve la solucion ó se mezcla con alcool. Este último medio es el que empleamos para separar el *malato cálcico* de su solucion acuosa. Echando, pues, en la solucion

3.° *cloruro cálcico*,

y cloruro amónico, precipitaremos los ácidos *oxálico*, *tártrico y racémico*, y tambien las sales calcáreas de algunos ácidos inorgánicos que no se han separado, como por ejemplo, el fosfato cálcico. Se deberá, pues, para aislar cada uno de los ácidos orgánicos precipitados, emplear reactivos tales que no permitan confundirlos con los ácidos inorgánicos que pueden precipitarse al mismo tiempo que ellos.

Por esto hemos preferido para el ácido oxálico, la solucion de yeso, adicionada con ácido acético § 99, c, 5. Para determinar los ácidos tártrico y racémico trataremos el precipitado producido por el cloruro cálcico con la lejía de potasa cáustica, porque en estas condiciones las sales calcáreas de estos ácidos son las únicas que se disuelven en frio, siendo insolubles las demas.

Solo quedan ya en el líquido los ácidos orgánicos siguientes: ácidos cítrico, málico, sucínico, benzoico, acético y fórmico. Los ácidos *cítrico y málico* se separan añadiendo alcool al líquido separado por filtracion del oxalato, tartrato, etc. cálcicos, que contiene todavía un esceso de cloruro cálcico. Con el malato y citrato cálcicos, siempre se precipita sulfato y borato cálcicos cuando estos dos ácidos hacen parte de la mezcla. Es preciso cuidar bien de no confundirlos con los precipitados debidos á los ácidos cítrico y málico. Se evapora el líquido para privarle del alcool y se le añade

4.° *cloruro férrico*,

con lo cual se precipitan los *ácidos sucínico y benzoico* unidos al óxido férrico mientras que los ácidos *acético y fórmico* quedan en disolucion. Como ya hemos espuesto los métodos usados para subdividir los grupos y las reacciones por medio de las que se reconoce cada uno de los ácidos, no volveremos á ocuparnos de ellas aquí.

B. Notas y adiciones á la marcha analítica.

Al § 117.

Hemos dicho al principio del § 117 que era necesario evaporar el cloruro hídrico en las soluciones ácidas, nítricas ó sulfúricas. Esta adicion debe hacerse gota á gota. Si no ocasiona precipitado basta añadir algunas gotas, pues no tiene otro objeto mas que acidificar el líquido para impedir que los metales del grupo del hierro se precipiten por el sulfido hídrico. Pero si produjese precipitado el cloruro hídrico, se podria como han propuesto otros autores, tomar otra porcion de la sustancia que se ensaya y acidificarla con ácido nítrico. Aun prescindiendo de que tambien este ácido puede producir precipitados, como sucede por ejemplo en una solucion de emético, nosotros preferimos el cloruro hídrico con todas las precipitaciones que puede ocasionar, y lo hacemos por tres razones. 1.ª porque el sulfido hídrico precipita con mas facilidad todos los metales de una solucion acidulada con el ácido clorídrico que no de la que lo está con el nítrico. 2.ª porque siempre que el líquido contuviese óxidos argéntico, mercurioso ó plúmbico, es mucho mas fácil la análisis despues de precipitar previamente estos óxidos en su totalidad ó aun cuando solo sea en parte bajo la forma de cloruros; 3.ª y por último, porque es imposible obtener estos metales bajo otra forma que se preste mejor que el cloruro á su reconocimiento en una mezcla donde existen á la vez. Ademas empleando el clórido hídrico se sabe sin necesidad de nueva investigacion si el óxido de mercurio hallado entre los metales del quinto grupo está en estado de óxido mercurioso ó mercúrico. La objecion que puede hacerse á esta manera de que estando el plomo se halla ya con los cloruros metálicos, ya en la solucion toda precipitada por el sulfido hídrico, es de poco valor; puesto que una vez hallado este metal en el precipitado producido por el clórido hídrico, puede el analizador prescindir ulteriormente de él.

Dejamos dicho que son los dos cloruros insolubles y con el cloruro plúmbico, que es poco soluble, puede hallarse tambien una sal antimónica básica procedente, por ejemplo, del emético ó de otra combinacion análoga. Pero como los precipitados de esta naturaleza se disuelven fácilmente en un exceso de clórido hídrico, no pueden ejercer la menor influencia en el resto de la análisis. El líquido en que se haya echado un exceso de clórido hídrico, no debe calentarse porque podria convertirse en cloruro mercúrico algo del cloruro mercurioso que se hubiese precipitado.

Cuando se lava con agua el precipitado producido por el clórido hídrico, si la solucion contiene bismuto ó cobre antimonioso, sucede que el agua que se vierte sobre el líquido ácido que ha pasado primero se enturbia siempre que el clórido hídrico existente no esté en cantidad suficiente para impedir la formacion de las sales básicas que ocasionan la turbacion. Pero en todo caso, enturbiese ó no, se varía absolutamente el procedimiento analítico ulterior, porque estos precipitados que llegan á tal estremo de division, se transforman tambien en sulfuros por el sulfido hídrico, con igual facilidad que si estuviesen disueltos.

Al tratar con el clórido hídrico una solucion alcalina se debe irlo añadiendo gota á gota hasta acidularla fuertemente. Combinando de este modo con el ácido añadido el cuerpo á quien se debe la reaccion alcalina, quedan en libertad las sustancias que se hallaban combinadas con él. En caso de que el álcali esté contenido

pueden precipitarse por ejemplo óxidos cíncico, alumínico ó cualquier otro dotado de propiedades semejantes. Dichos óxidos se redisuelven en el esceso de clórido hídrico añadido. El cloruro argéntico no se disuelve, y el plúmbico lo verifica con dificultad. Si la reaccion alcalina proviniese de una sulfosal metálica, se pondrá en libertad por medio del clórido hídrico el sulfuro metálico electro-negativo, por ejemplo, el súlfido antimonioso: mientras que el sulfuro electro-positivo que será, por ejemplo, el sulfuro sódico, se descompondrá en presencia del clórido hídrico, dando origen á cloruro sódico y á súlfido hídrico. Si proviene de un carbonato, de un cianuro ó de un sulfuro alcalino, se desprenderá ácido carbónico, ciánido hídrico ó súlfido hídrico. Debense por lo tanto observar estas diversas reacciones, porque no solo dan á reconocer la presencia ó la falta de una sustancia, sino mas bien la de grupos enteros de cuerpos.

Al §. 118.

Cuando se trata un líquido por un reactivo, ocurren por lo comun casi siempre dos casos generales que pueden ir acompañados de otros muchos particulares. Así por ejemplo la adicion de súlfido hídrico puede 1.° producir precipitado, ó 2.° no producirle. Este precipitado puede ser *a* blanco, *b* amarillo, *c* naranjado, *d* pardo ó negro, y cada uno de estos casos es una solucion diversa á la cuestion que envuelve el uso del reactivo, teniendo cada cual un valor diferente. Por consiguiente, el esacto golpe de vista, el saber apreciar con inteligencia cada uno de estos caracteres son condiciones indispensables para su interpretacion, y faltando estas cualidades es muy facil incurrir en error.

El color de los precipitados es en la marcha de la análisis un caracter de la mayor importancia. La misma razon que nos mueve á creer que un precipitado de color oscuro puede encubrir otro de color mas claro, como por ejemplo que el sulfuro mercurioso negro nos oculta el súlfido arsenioso amarillo; debe en cambio darnos la certidumbre de que un precipitado de color claro no puede encubrir otro de color oscuro. Sin embargo no siempre se puede deducir esto con completa seguridad, pues que los colores no son siempre tan marcados como el negro y el blanco, sino que pasan insensiblemente de unos á otros como por ejemplo del amarillo al naranjado. En el caso, pues, en que el color del precipitado deje duda acerca del número en que se debe colocar, lo mejor que se puede hacer es considerarle como formando parte del número al que pertenece el color mas oscuro de este precipitado, porque entonces no hay riesgo de que pase desapercibida ninguna de sus partes constituyentes, lo cual podria suceder si se hubiese colocado en el número del color mas claro. En general siempre es preferible seguir el camino mas seguro, aun cuando sea el mas largo.

Para hacer las análisis con la mayor rapidez posible, es preciso habituarse á practicar muchas á la vez, y no quedarse, por ejemplo, detenidos despues de haber precipitado una sustancia por el súlfido hídrico, hasta que el precipitado que produzca se haya lavado perfectamente. Las primeras gotas que caen, bastan ya para ensayar si contienen un cuerpo precipitable por el sulfuro amónico, ó en caso negativo por el fosfato sódico. Segun los resultados que se obtengan se podrá mientras se lava el precipitado formado por el súlfido hídrico, tratar tambien el líquido que se separa de él por el sulfuro ó por el carbonato amónico. De modo que mientras está en digestion el primero de estos precipitados con el

sulfuro amónico, se lava el segundo y se le pulveriza. Una vez adquirida la costumbre de distinguir el color de este modo se puede, sin perjuicio de la mas escrupulosa exactitud, abstenerse de hacer [illegible] que este constituye en dos.

Cuando no hay en la mezcla mas que óxidos del 4.° grupo, tales como el óxido antimónico, y óxidos del 5.° tales como el de hierro, se puede acudir para analizarlos al tratamiento de la solucion acidulada por el súlfido hídrico, evitando directamente un esceso de sulfuro amónico en la solucion, despues de haberla neutralizado de antemano. Se obtiene entonces el sulfuro ferroso puro en el precipitado, mientras que el sulfuro antimonioso y otros quedan en disolucion, de la que con un ácido se los puede precipitar en estado de súlfidos. Este modo de operar presenta la ventaja de que se dirige sobre el líquido que puede precipitar por la adicion de súlfido hídrico, y de terminar el análisis con mas prontitud y comodidad que cuando se hace pasar una corriente de súlfido hídrico.

Por último, observaremos que muy frecuentemente los principiantes dificultan su trabajo usando una cantidad de súlfido hídrico ó muy débil ó mucho mayor de la que conviene, ó empleándolo en estado [illegible]. Supongamos, por ejemplo, que tenemos una solucion muy ácida que contiene bismuto y hierro. Si en ella se echa solucion acuosa pura de súlfido hídrico no se producirá precipitado, porque la presencia del gran esceso de ácido hace imposible su formacion. De aquí se deduciria que la solucion no contenia metal capaz de precipitarse por el súlfido hídrico, pero al tratarla por el súlfuro amónico, veriamos que se obtenia sulfuro bismútico con sulfuro ferroso. Tratando en seguida este precipitado por el clóride hídrico queda un precipitado negro que hace creer que existe cobalto y níquel.

Una vez [illegible] que el principiante se aparte así del buen camino, le es despues casi imposible volver á él.

En toda la marcha del análisis tal vez no hay punto mas importante que observar, que el estado de acidez de la solucion. Ante todo es preciso recordar que el sulfídrico gaseoso ó en solucion no precipita los líquidos muy ácidos si no se toma antes la precaucion de diluirlos.

NOTA.

Cuando se pone en digestion con el sulfuro amónico el precipitado formado por el súlfido hídrico es de la mayor importancia no emplear mas que la cantidad [illegible] de sulfuro amónico. En general, esto es necesario no es, pero es necesario algo mas cuando la mezcla contiene sulfuro estañoso. Los principiantes, por costumbre, toman tan gran cantidad que mediante la adicion de un ácido obtienen un precipitado tan considerable de azufre que encubre casi enteramente el color de los sulfuros metálicos electro-negativos precipitados juntamente con él. Cuando el antimonio, el estaño y el arsénico se hallan en un precipitado todos ó la mayor parte en estado de súlfuros no es fácil reconocerlos y aislarlos. Los que están bien prácticos en el uso del soplete al momento reconocen estos tres cuerpos en una mezcla, pero los principiantes no siempre pueden conseguirlo. El método de separacion indicado en el § 119, practicado con cuidado, da escelentes resultados. He aquí su esplicacion: cuando se hacen detonar con nitrato sódico y con sosa los súlfidos arsenioso, estánico y antimonioso, se oxidan á espensas del oxígeno del ácido nítrico; y despues se hallan en la masa fundida arseniato, antimoniato, sulfato sódico y óxido estánico con nitrito, nitrato y carbonato sódico. Tratando esta masa

cla por el agua se la priva del nitrito, del nitrato, del sulfato y del arseniato sódico pero permanecen intactos el antimoniato sódico y el óxido estáñico. El alcoól que se añade al agua de locion impide que el antimoniato sódico se descomponga y le obliga a quedar todo él en forma insoluble. Saturando con el ácido nítrico la solucion separada del precipitado de que acabamos de hablar, generalmente se enturbia un poco porque se separan algunos indicios de ácido antimónico ó de oxido estáñico. Como este precipitado contiene siempre arsénico, cuando le hay en la solucion, facilmente se comprende la importancia de disminuir su masa en lo posible, y la razon de lavar el producto de la detonacion con agua fria y no con agua caliente.

En el líquido neutralizado ó débilmente acidulado por el ácido nítrico quedan, despues de filtrado para separarle del precipitado formado, arseniato y sulfato sódicos; una parte de él es necesario precipitarla segun el § 119 por la solucion de plata y amoniaco, y otra por la solucion plúmbica. Como para hacer patente el arseniato argéntico debe estar el líquido enteramente neutro y no es siempre fácil fijar exactamente el punto de neutralizacion, es preciso, como hemos dicho antes, echar una capa de amoniaco diluido en agua sobre el líquido ácido despues de la solucion argéntica. De este modo se pueden poner á descubierto las mas pequeñas porciones de arsénico. Mediante la precipitacion del líquido con el acetato plúmbico se obtiene una mezcla de sulfato y de arseniato plúmbicos. La presencia del primero hace el precipitado mas voluminoso, se reune con mas prontitud y puede ensayarse mas pronto al soplete. Hay ademas la ventaja de que haciendo el boton de plomo arsenífero un poco mas voluminoso se puede desprender por largo tiempo y repetidas veces el olor del arsénico. Aunque por estas diferentes operaciones se manifieste claramente la presencia del arsénico, sin embargo en los casos de importancia debe recurrirse al procedimiento que hemos espuesto antes, es decir á producirle y aislarle en estado metálico.

Si se hace hervir con sosa cáustica el residuo procedente de lavar la masa detonada y se añade alcoól, se le quita todo el óxido estáñico bajo la forma de estañato sódico, mientras que el antimoniato sódico queda insoluble. Despues de separados, nada mas facil que reconocer los dos metales.

Al § 120.

Cuando se hierven con el ácido nítrico los sulfuros de los metales de la segunda seccion del 5.° grupo, el plomo, el bismuto, el cobre y el cadmio se oxidan á espensas del ácido nítrico, el cual se descompone en óxido nitrico y en oxígeno; se separa algo de azufre, y los óxidos se combinan con una parte de ácido nítrico para formar nitratos solubles. El sulfuro mercurioso jamas se descompone con el ácido nítrico sino cuando por efecto de no estar bien lavado queda unido con él un compuesto de cloro. La separacion de los 4 metales que quedan en disolucion se funda en los principios siguientes. El ácido sulfúrico, no formando una sal insoluble con ninguno otro de ellos mas que con el plomo no solo descubre este metal en la solucion nítrica de los cuatro, sino que le separa al mismo tiempo. El óxido bismútico es insoluble en el amoniaco, el cual disuelve los óxidos cádmico y cúprico. Luego si despues de filtrar la solucion de que se haya separado el plomo por el ácido sulfúrico echamos en ella un esceso de amoniaco, se precipitará todo el óxido bismútico y quedarán los óxidos cádmico y cúprico en la disolucion.

tenida de un bello color azul por este último, lo cual será un indicio de su presencia. Para separar el óxido cádmico del cúprico se sale partido de la insolubilidad del carbonato cádmico en un exceso del carbonato amónico, que disuelve con mucha facilidad el carbonato cúprico. Antes de emplear este reactivo se filtra el líquido de donde se ha precipitado el óxido bismútico, se neutraliza con clórido hídrico y se le añade un exceso del carbonato amónico que precipita todo el óxido cádmico y disuelve el cúprico.

Además de los procedimientos indicados en la pág. 141 y en el § 120, para separar el cádmio, el plomo, el cóbre y el bismuto, expondremos aquí otro que conduce con seguridad al mismo objeto.

Se echa en la solucion nítrica carbonato potásico hasta que deje de dar precipitado: se le añade un *exceso de cianuro potásico* y se calienta. Por este medio se precipitan todo el plomo y el bismuto en forma de carbonatos, mientras que el cobre y el cadmio se disuelven en estado de cianuros dobles cúprico y cádmico-potásicos. Los primeros se separan con facilidad uno de otro por medio del ácido sulfúrico y los segundos se sirven sobando en la solucion de sus sales de base de cianuro potásico un exceso de súlfido hídrico, calentando y añadiendo otro poco de cianuro potásico para redisolver el sulfuro cúprico que pueda hallarse precipitado. Si se forma en la solucion un precipitado amarillo insoluble de sulfuro cádmico puede asegurarse la presencia del cadmio. Echando en el líquido filtrado clórido hídrico se precipita el sulfuro cúprico.

La presencia del *mercurio* debe haberse reconocido ya al calentar los sulfuros metálicos con el ácido nítrico, por el precipitado negro, insoluble, que se forma. Sin embargo no debe darse grande importancia á este carácter porque muchas veces el azufre que se separa al mismo tiempo que él puede ocultarle y aun llevar envueltos otros sulfuros metálicos negros de modo que *afecte* el color de aquel, y además el sulfuro mercurioso, que tiene la propiedad en ciertas condiciones de perder su color negro, podría confundirse con el sulfato plúmbico que procede con frecuencia de la oxidacion del sulfuro plúmbico, ó con el óxido estánico, procedente de la *accion* del ácido nítrico sobre el sulfuro de este metal, que puede no haberse separado totalmente por el sulfuro amónico. Por todas estas razones es necesario analizar escrupulosamente este residuo cuando no esta formado esclusivamente de *azufre* amarillo, y nadando casi enteramente en la superficie del líquido. La prueba con la lámina de cobre bien limpia es tan rápida como cómoda: no obstante debemos observar que en este procedimiento hay mas *exposicion* á errar que en el uso del *cloruro* estañoso. Se debe fijar bien la atencion en que *este* último no se descomponga, y á fin de evitarlo, la solucion en que se echa no debe contener el menor indicio de ácido nítrico.

Cuando, segun el método que acabamos de indicar se ha separado desde luego el óxido mercurioso por el *clórido hídrico*, y se obtiene en seguida un precipitado de sulfuro de *mercurio* con el *súlfido hídrico*, este sulfuro mercúrico corresponde al óxido ó al *cloruro* mercúrico que contenia el líquido. Si la solucion fuese puramente agnosa ó clorídrica muy diluida, debia existir bajo esta forma en la sustancia primitiva, pero si es nítrica puede hallarse en ella en forma de protóxido.

Al § 121.

El precipitado obtenido por el sulfuro amónico, segun el § 121, puede estar formado, como hemos dicho antes, de sulfuros metálicos, de tierras alcalinas o de sus fosfatos, de fosfato aluminico, de oxalatos cálcico, barítico y estróncico ó de fluoruros de las tierras alcalinas. Si el cloruro amónico que se forma en la solucion, ó que se echa en ella no lo impidiese se precipitarian con aquellos los boratos de las tierras alcalinas y el oxalato magnesico. Es de todo punto indiferente para el resultado final de la operacion que el amoniaco por si solo produzca ó no un precipitado en este líquido, puesto que los hidratos férrico y otros, recien precipitados, se descomponen facilmente por el sulfuro amónico, y tampoco puede deducirse con completa seguridad por este caracter la presencia ó falta de ciertos metales y combinaciones. En el § 121 hemos distinguido dos casos, el 1.° caracterizado por su color blanco no necesita esplicacion, especialmente si se agrega con él el segundo caracterizado por otro cualquier color. Esto nos induce á pasar inmediatamente á la esplicacion del procedimiento analitico que se emplea cuando existen en el precipitado formado por el sulfuro amónico todos los cuerpos que en él pueden hallarse á escepcion del óxido crómico, del que prescindiremos por ahora á fin de no complicar demasiado esta descripcion; tanto mas cuanto que este cuerpo es el único que se separa fundiendo el precipitado con nitrato y carbonato sódicos, operacion muy facil de comprender. El precipitado podrá pues, contener los sulfuros cobaltoso, niqueloso, ferroso, manganoso, cincico, el óxido aluminico libre ó unido al ácido fosfórico y el fosfato calcico.

Como que los sulfuros niqueloso y cobaltoso son muy poco solubles en el clórido hídrico diluido y frio que disuelve todos los demas compuestos, es claro que tratando el precipitado por este reactivo disolverá todas sus partes constituyentes, escepto estos sulfuros de los cuales solo arrastrará pequeños vestigios. Se filtra y se hierve la solucion para desprender todo el súlfido hídrico y despues se echa en ella un esceso de sosa cáustica que disuelve el óxido cincico y el óxido aluminico libre ó fosfatado, precipitando todo el resto, el hierro entre otros en estado de óxido férrico ferroso que es la forma bajo la cual se separa mejor del óxido aluminico. Este precipitado contiene siempre indicios de óxido cincico. Se toman dos pequeñas porciones de ensayo del precipitado en el cual se trata de descubrir por medio del soplete el manganeso y el hierro; despues se disuelve enteramente en el clórido hídrico y se echa sulfito sódico para reducir todo el hierro al estado de óxido ferroso, y en seguida se añade acetato sódico. La solucion que es trasparente, puede contener óxido ferroso, manganoso é indicios de óxido niqueloso, cobaltoso y cincico, unidos con el ácido acético que queda en libertad, y el cloruro sódico producido por la union del óxido sódico del acetato con el clórido hídrico empleado para disolver el precipitado. Cuando se echa en este líquido cloruro férrico descompone el fosfato produciendo cloruro cálcico que queda en disolucion, y fosfato férrico que siendo tan insoluble en el ácido acético como en el acetato ferroso, se separa bajo la forma de precipitado blanco amarillento. Cuando se echa bastante cantidad de cloruro férrico para que la solucion tome color rojizo debido al acetato férrico que se forma, y se hierve, se puede estar seguro de haber precipitado todo el ácido fosfórico bajo la forma de fosfato férrico manchado por vestigios de óxido ferrico libre.

Si se se tiene la precaucion de reducir el óxido férrico de la solucion, antes de echar en ella acetato sódico, siendo que este forma exclusivamente acetato férrico que la comunica color rojo, y que disolviendo el fosfato férrico en cantidad bastante considerable nos impide descubrir el ácido fosfórico cuando no hay mucha cantidad de él en la solucion. Es verdad que hirviendola todo el ácido fosfórico se precipita, pero unido á tan gran exceso de óxido férrico que impide descubrirle.

Operando del modo que acabamos de exponer, todo el ácido fosfórico existe unido al óxido férrico en el precipitado, si porque la solucion retiene los cuerpos que la acompañan. Tratado en esta solucion amoniacal y sulfuro amónico se precipitan todas las materias pesadas, menos las que quedan en disolucion la cal y las formas de óxido férreo, con quienes estaba combinado el ácido fosfórico, el cual se separa siguiendo el método ordinario. Redisolviendo el precipitado de los sulfuros metálicos pueden quedar sin disolver algunos vestigios de sulfuro cobaltoso y niqueloso que retenia. El líquido filtrado se hierve con ácido nítrico, despues se separa casi completamente con carbonato sódico, y se echa un exceso de carbonato barítico que precipita todo el óxido férrico en estado de sal básica; se filtra de nuevo, y despues de haber precipitado por el ácido sulfúrico la baryta que existe en el líquido, se pueden quedar ya en él mas que los óxidos cíncico y magnésico con vestigios de óxidos cobaltoso y niqueloso.

Al § 130.

Los cuerpos de la 3.ª clase de cuerpos sencillos están marcados con precision exacta, porque la solubilidad ó insolubilidad de muchas combinaciones insolubles en ella depende del estado de concentracion del ácido empleado, así como tambien del tiempo que dura la ebullicion. Ademas de los cuerpos poco solubles de que hablamos, hay tambien otros muchos, sulfuros y yoduros metálicos, que siendo solubles solamente en el clorhídrico concentrado, no se disuelven sin embargo sino mediante un cierto contacto por mucho tiempo. Pero de aquí no se ha de deducir que una muestra no contenga cloruro mercurioso, porque despues de una larga ebullicion en el ácido nítrico se disuelve enteramente, pues que ya hemos dicho antes que por este tratamiento el cloruro mercurioso se transforma en nitrato y en cloruro mercúrico.

Los cloruros de los metales de la 5.ª clase como estos son los de plata, mercurioso y plomo pueden haber existido ya bajo esta forma en el líquido primitivo, ó haberse formado por el tratado por el clorhídrico. La presencia del cloruro plumbico se ha reconocido ya al examinar la solucion acuosa, por lo tanto nos ocuparemos solo del medio que vamos á decir de que los otros dos han existido desde el principio bajo la forma de cloruros. Se trata la sustancia insoluble en agua por ácido nítrico diluido, hasta agotarla, por cuyo medio se disuelven todas las sales metálicas y arsenicales, escepto los cloruros en cuestion, y el yoduro argéntico que son insolubles en él; y por último se las separa por medio del amoniaco que permite reconocer al momento el cloruro mercurioso.

Se pueden descomponer tambien por la via húmeda los sulfuros de las tierras alcalinas, haciéndolos hervir por mucho tiempo en una solucion de carbonato potásico. Sea lo que quiera, la fusion con el carbonato sódico potásico da resultados mucho mas seguros, y ademas cuando se opera en pequeñas cantidades es

tambien mucho mas espedita y tiene la ventaja de indicar con precision la presencia del ácido silícico.

Los carbonatos alcalinos descomponen los sulfatos terreos en sulfatos alcalinos y carbonatos terreos. Cuando no se lava con todo cuidado el precipitado obtenido de este modo antes de disolverle en el clórido hídrico, vuelven á formarse de nuevo por la accion del sulfato alcalino que no se ha quitado enteramente, sulfatos terreos que dificultan la análisis en todo ó en parte, precipitando por ejemplo de nuevo toda la barita que estaba disuelta.

Se incluye tambien el carbono en la tercera clase, y nos ocupamos de él porque presentandose algunas veces en las investigaciones ofrece grandes dificultades al principiante que no espera encontrarle allí. El grafito se distingue de las demas especies de carbon en que no se quema sobre la cucharilla de hierro y solo con dificultad al soplete. Su presencia se manifiesta por medio del hierro con el cual casi siempre está mezclado.

Al § 131.

No siempre es igualmente facil la análisis de los compuestos de cianógeno, y la mayor dificultad consiste muchas veces en averiguar que se trata de uno de estos compuestos. Sin embargo observando lo que sucede cuando se enrojece la sustancia (§ 107, A. I y 2) y si hirviéndola con clórido hídrico desprende olor de ciánido hídrico (§ 109. A, 2), no puede en general quedar duda de la presencia de una combinacion de cianógeno.

Es preciso antes de todo tener bien presente que las combinaciones insolubles del cianógeno empleadas en farmacia ó en las artes pertenecen á dos clases muy diferentes; que son ó *cianuros simples ó compuestos de metales* con el *ferrocianógeno* ú otro radical compuesto análogo.

Todos los cianuros simples se descomponen por la ebulicion con el clórido hídrico concentrado, en cloruros metálicos y en ciánido hídrico. Su análisis no presenta por lo tanto dificultad. Las combinaciones del ferro-cianógeno y de los otros radicales análogos, á los que se refiere la marcha indicada en el § 131, se descomponen con los ácidos en productos tan complejos que no es facil hacer su análisis de esta manera.

Mucho mas sencillo es descomponerlas por la potasa, que separa bajo la forma de óxido el metal combinado con el ferrocianógeno ú otro cualquier radical de esta naturaleza cediéndole su oxígeno y uniendose ella bajo la forma de potasio con el radical compuesto para formar con él una combinacion soluble, tal como el cianoferrito potásico y otros. Pero muchos óxidos son solubles en un exceso de potasa, tal como sucede con los óxidos plúmbico, cíncico y otros muchos. Por esto haciendo hervir por ejemplo el cianoferrito cíncico-potásico con potasa cáustica se disuelve enteramente y entonces el líquido contiene cianoferrito potásico y óxido cíncico. Si se echa un ácido en esta mezcla se obtendrá de nuevo el precipitado primitivo de ciano-ferrito cíncico potásico y volveremos al punto de que hemos partido. Para evitar este inconveniente, se hace atravesar por el líquido una corriente de súlfido hídrico que cambia en súlfures todos los metales pesados que ha disuelto la potasa en estado de óxidos. Los que son insolubles en la potasa como los súlfuros plúmbico, cíncico etc., se separan de los súlfuros metálicos solubles en ella, v. g. los súlfuros estáñico, antimónico y

otras varias, todas las cuales no se precipitan de ningun modo sino bajo la influencia de los ácidos.

Despues de haber separado por filtracion del líquido las óxidas ó las sulfuras metálicos, retiene el cianógeno, pero bajo la forma de cianó-férrito, etc., potásico, en el caso en que se refiera á una de las combinaciones de cualquiera de estos radicales cianurados complejos. El cianógeno se separa de la mayor parte de ellas, tales como los cianó-férrito, cianó-ferrato, cianó-cromato, cianó-manganito potásicos, ó menos en parte, bajo la forma de cianído-bórico haciendo hervir su solucion con ácido sulfúrico, por cuyo medio es fácil cerciorarse de la presencia del cianógeno.

Respecto al cianó-cobaltato potásico, como que no se descompone por el ácido sulfúrico no puede descubrirse en él directamente, por este método, la presencia del cianógeno.

Todas las combinaciones de que aquí nos ocupamos, aun el cianó-cobaltato potásico se destruyen cuando se funden con nitro. Si antes de someterlas á este tratamiento, no se tiene la precaucion de hacerlas hervir y evaporarlas hasta sequedad con un esceso de ácido nítrico, es fácil que resulte una esplosion.

De cualquier modo que sea todas estas operaciones deben siempre ejecutarse con prudencia.

Cuando no se quieren determinar mas que las bases de las combinaciones cianuradas simples ó compuestas, basta casi siempre, calentar hasta el rojo el cianuro solo, ó mejor fundirlo con carbonato sódico potásico, por cuyo medio se obtienen los metales libres ó combinados con el carbono. En el caso en que se hayan fundido con carbonatos alcalinos, queda en las escorias cianuro-potásico, á no ser que se haya transformado en cianato de la misma base por la presencia de óxidos reducibles. (V. §. 101, *d*. 2).

APÉNDICE.

I. Accion de los reactivos sobre los alcaloides, y marcha sistemática que hay que seguir para reconocerlos.

§. 134.

La mayor parte de los alcaloides son mucho mas difíciles de descubrir y de aislar que las bases inorgánicas, dificultad que procede de muchas causas que sucesivamente vamos á indicar.

En primer lugar casi ninguna de las combinaciones formadas por los alcaloides con otros cuerpos, es completamente insoluble, ó tiene colores ú otras propiedades bien marcadas. Sin embargo, debemos confesar, que la causa esencial de las dificultades que presenta el estudio de los alcaloides, es que ni ellos mismos, ni sus sales ni los productos de su descomposicion nos son bien conocidos. Por lo que sabiendo únicamente los caractéres esteriores de las reacciones que ofrecen los alcaloides y de ningun modo sus causas; nos es imposible poder dar razon de la mayor parte de las condiciones capaces de influir y cambiar dichas reacciones.

Tan pocos conocimientos tenemos todavía de la química de las bases orgánicas que en el estado actual de la ciencia, no es posible ofrecer un cuadro *absolutamente verdadero* de las reacciones que presentan los alcaloides mas importantes; ni tampoco trazar una marcha *absolutamente segura* para aislarlos, ni aun para descubrirlos en una mezcla en que se hallen todos reunidos. Con el objeto de llenar en parte estos vacios hemos emprendido una multitud de investigaciones, cuyos resultados vamos á esponer. Lo incompleto de estos trabajos, hace que solo los indiquemos como meros ensayos á los químicos, y especialmente á los farmacéuticos para quienes es de suma importancia el estudio profundo de los alcaloides.

Al dividir los alcaloides en grupos no hemos atendido á las plantas que los producen ni á su composicion, sino que aplicando los mismos principios que nos han servido para dividir las bases inorgánicas, hemos examinado la accion de estos alcaloides sobre diferentes *reactivos muy usados.* Y habiendo repetido por cuantos medios nos ha sido posible todas las reacciones de que vamos á hablar, advertimos que podemos fiar en ellas con toda seguridad.

PRIMER GRUPO.

§. 135.

Alcaloides cuyas soluciones salinas se precipitan por la potasa, y que se redisuelven con mucha facilidad en un esceso del precipitante.

A este grupo no corresponde mas que la

Morfina. $C_{35}\ H_{20}\ No_6 = \overset{v}{M}o$ (1).

1.° Este alcaloide se nos presenta ordinariamente cuando tiene dos equivalen-

(1) Hemos adoptado como símbolo de las bases orgánicas el signo v en vez de la ∔ que se acostumbra, porque Berzelius la ha aplicado ya como signo del teluro.

...s de agua, en brillantes soluciones cristalizables, ó tambien se la obtiene por precipitacion, bajo la forma de polvo blanco compuesto de copos cristalinos. Su sabor es ligeramente amargo, es poco soluble en agua fria y algo mas en agua hirviendo. El alcool frio disuelve 1/50 de su peso y el alcool hirviendo de 1/20 á 1/30. La solucion de morfina en alcool ó en agua caliente presenta una reaccion alcalina bastante pronunciada. La morfina es insoluble en el eter. A un calor algo elevado se funde perdiendo dos equivalentes de agua.

2.° La morfina neutraliza completamente los ácidos y forma con ellos sales. La mayor parte de las sales mórficas son cristalizables, muy solubles en agua y en alcool, insolubles en eter y dotadas de un sabor amargo muy desagradable.

3.° La *potasa y el amoniaco* precipitan la morfina hidratada de las soluciones de sus sales bajo la forma de polvo blanco y cristalino. Esta precipitacion se verifica mejor agitando el líquido y frotando con una varilla de vidrio las paredes internas de la vasija que están en contacto con él. Este precipitado se reasumelve con la mayor facilidad en un esceso de potasa y no tan fácilmente en un esceso de amoniaco. Se disuelve tambien en el cloruro y carbonato amónicos aunque en este último con dificultad.

4.° Los *carbónatos potásico y sódico* producen el mismo precipitado que la potasa y el amoniaco, pero insoluble en un esceso del precipitante. Por esto si se echa un bicarbonato alcalino fijo en una solucion de morfina en potasa y se hierve, se precipita toda la morfina bajo la forma de polvo cristalino. Este precipitado que al hacia se ve que es cristalino, parece estar compuesto de octaedros de 4 caras si se observan con el aumento de 100 veces su diámetro.

5.° Los *bicarbónatos potásico y sódico* precipitan al cabo de algunos instantes toda la morfina de la solucion de las sales mórficas neutras en polvo cristalino. Es insoluble en un esceso del precipitante. Estos bicarbonatos no precipitan en frio la solucion de las sales mórficas de que se ha hecho la adicion un ligero esceso de ácido.

6.° Cuando se echa *ácido nítrico* concentrado sobre la morfina ó alguna de sus sales sólidas ó en soluciones concentradas las disuelve, tomando luego sucesivamente color rojo. Este ácido no obra en frio las soluciones diluidas de morfina, pero cuando se calientan las tornan color amarillo.

7.° El *cloruro férrico* neutraliza las soluciones neutras de las sales mórficas de color azul intenso, pero este color desaparece con un ácido. Cuando las soluciones mórficas contienen materias estractivas animales ó vegetales no es tan marcada la accion del cloruro férrico.

8.° Echando *ácido yódico* en las soluciones mórficas, se separa el yodo: que si la solucion es acuosa y concentrada, se precipita bajo la forma de un polvo pardo rojizo; y si es alcalina, no hace mas que comunicarle un color pardo ó amarillo pardo. Echando en el líquido engrudo de almidon antes ó despues del ácido yódico, se percibe mas sensible la accion, porque el almidon toma color azul, aun cuando la solucion esté tan diluida que no sea perceptible el color pardo debido á la precipitacion del yodo.

9.° El *ácido nítrico* produce en las soluciones concentradas de las sales mórficas un precipitado en copos pardo amarillentos ó agrisados que se disuelven en un esceso de la sal mórfica, como tambien en el *ácido hídrico*, produciendo con uno y otro un líquido verde. Este reactivo no hace mas que comunicar color ver-

de á las soluciones muy diluidas, pero de cualquier modo la solucion no tarda en tomar color amarillo y en dejar depositar un polvo amarillo pardo, que es oro metálico.

SEGUNDO GRUPO.

§ 136.

Alcaloides que se precipitan de sus soluciones salinas con la potasa y que no se disuelven en un esceso del precipitante.

Tambien se precipitan de sus soluciones ácidas por medio de los bicarbonatos potásico ó sódico. Narcotina, quinina y cinconina.

a. Narcotina. $C_{46}\,H_{25}\,NO_{14}=Na^{v}$

1.° Este alcaloide tiene por lo general siempre un equivalente de agua, se presenta bajo la forma de columnas rectas de base rombal incoloras y brillantes. Cuando está preparado por precipitacion en los álcalis tiene el aspecto de un polvo blanco, ligero y cristalino. Es insoluble en agua y poco soluble en frio en alcool y eter, los cuales en caliente le disuelven en bastante cantidad. La narcotina sólida es insípida, pero sus soluciones etereа y alcoólica son muy amargas. No tiene accion sobre los colores vegetales. Se funde á los 170° perdiendo un equivalente de agua.

2.° La narcotina se disuelve facilmente en los *ácidos* con los que forma sales que tienen siempre una reaccion ácida. De estas sales, las que estan formadas por un ácido débil se descomponen cuando se las diluye en mucha cantidad de agua; y aquellas cuyo ácido es volátil, cuando se evaporan. La mayor parte de ellas no cristalizan y son solubles en agua, alcool y eter.

3.° *Los álcalis cáusticos, carbonatados y bicarbonatados* precipitan la narcotina de las soluciones de sus sales, bajo la forma de un polvo blanco que visto al microscopio con un aumento de 100 veces, parece compuesto enteramente de agujas entrelazadas. Este precipitado es insoluble en un esceso del precipitante. Echando en una solucion de narcotina amoniaco y despues eter, el primero precipita la narcotina y el segundo la disuelve despues de precipitada, formando una capa incolora encima de la solucion acuosa.

4.° *El ácido nítrico concentrado* disuelve la narcotina, con la que forma una solucion incolora que toma un hermoso color amarillo cuando se calienta.

5.° *El ácido sulfúrico concentrado* disuelve la narcotina produciendo una solucion amarilla que toma color pardo cuando se calienta. Si se emplea ácido sulfúrico concentrado mezclado con un poco de ácido nítrico, le comunica la narcotina al disolverse un color rojo de sangre muy pronunciado, color que desaparece añadiendo mas ácido nítrico.

6.° Cuando se disuelve la narcotina ó una de sus sales en un esceso de *ácido sulfúrico diluido en agua*, al cual se añada un poco de *sobreóxido mangánico* en polvo fino, y despues de hervir esta mezcla por algunos minutos se filtra, no se precipita la narcotina de este líquido tratandola con el amoniaco, porque bajo la influencia del tratamiento que acabamos de esponer toda la narcotina se convierte en ácido opiánico, ácido carbónico y cotarnina que es una base soluble en agua.

b. Quinina. $C_{40}\,H_{24}\,N_2\,O_4$ = Qu.

1.° La quinina cristalizada con dos equivalentes de agua, se presenta en agujas delgadas sedosas, y brillantes, por la accion cuando formando grupos ó bien en forma de polvo blanco y ligero. Es poco soluble en agua fria y algo mas en agua caliente, pero muy soluble en alcool caliente ó frio. Es tan bien poco soluble en el eter. Su sabor es amargo y sus soluciones son alcalinas. Cuando se calienta pierde dos equivalentes de agua.

2.° La quinina neutraliza enteramente los acidos. Casi todas sus sales cristalizan, son muy solubles en agua y alcool y amargas como ellas.

3.° La potasa, el amoniaco y los carbonatos alcalinos simples, precipitan de las soluciones de las sales de quinina, cuando estas estan muy diluidas, el hidrato de este alcaloide. El precipitado parece opaco y amarillo cuando se mira con la misma (inmediatamente despues de precipitarse; mas despues de algun tiempo se ve compuesto de un conjunto de agujitas. Este precipitado es casi insoluble en un exceso de potasa y algo mas soluble en el de amoniaco. Tampoco es mucho mas soluble en los carbonatos alcalinos ligeros, si en el hay agua. Echando en una solucion de quinina amoniaco y despues ácido, este disuelve al momento el precipitado formado por aquel.

4.° *El bicarbonato sódico* produce tambien en las sales quinicas, tanto ácidas como neutras, un *precipitado* de hidrato de quinina en polvo blanco. Cuando las soluciones estan diluidas se espera hasta pasado algun tiempo la quinina verificandolo entonces en penachos formados de agujas blancas y opacas. No siendo enteramente insoluble este precipitado en un exceso del precipitante, es claro que su separacion será tanto mas completa cuanto mayor sea la cantidad de precipitante. Hirviendo por bastante tiempo estas soluciones de quinina con bicarbonato alcalino se precipita esta totalmente.

5.° *El acido pirico* convertido de quinina produciendo una sustancia amarilla que se *disuelve* cuando se calienta.

6.° *El acido sulfúrico concentrado* disuelve la quinina y sus sales sin tomar color. Calentando esta disolucion hasta que empiece á dar vapores se pone al momento, pero al cabo de algun tiempo se tiñe de amarillo que pasa despues á pardo. El acido sulfúrico adicionado con el nítrico disuelve la quinina tomando una hermosa tinta amarilla.

c. Cinconina. $C_{40}\,H_{24}\,N_2\,O_2$ = Ci.

1.° La cinconina se nos presenta en prismas cuadriláteros diáfanos y brillantes, ó bien en agujas blancas y sedosas, ó por último en polvo blanco y ligero como el que resulta cuando se precipita de una solucion concentrada. Al gustarla parece insípida, pero no tarda en desarrollar un amargor análogo al de la quinina. Es casi insoluble en agua fria y muy poco soluble en la caliente. El alcool hidratado tambien la disuelve en frio en corta cantidad, si bien se vuelve algo mas en caliente; pero en cambio es muy soluble en el alcool absoluto. Las soluciones alcohólicas de cinconina saturadas en caliente abandonan la mayor parte de este alcaloide bien cristalizado cuando se enfrian. Dichas soluciones son amargas y alcalinas. Es insoluble en el eter.

2.° La cinconina neutraliza completamente *los ácidos*. Sus sales tienen el sabor amargo de la quinina: casi todas son cristalizables, y por lo general mas solubles en agua y en alcool que las combinaciones correspondientes de quinina. Son insolubles en el eter.

3.° *Calentando con precaucion* la cinconina se funde al principio: despues desprende vapores blancos que se adhieren á los cuerpos frios, á la manera del ácido benzóico, en forma de agujitas brillantes ó de sublimado muy fino, exalando al mismo tiempo un olor aromático particular.

4.° *La potasa, el amoniaco y los carbonatos alcalinos neutros* precipitan la cinconina de sus sales en forma de un polvo blanco y ligero, en el que es imposible descubrir indicios bien marcados de cristales, aun aumentando 200 ó 300 veces su tamaño. Este precipitado es insoluble en un esceso del cuerpo precipitante.

5.° *El bicarbonato sódico* precipita la cinconina de sus soluciones, ya neutras, ya ácidas, en la forma que se ha indicado en el núm. 4. Sin embargo no la precipita tan completamente como los carbonatos simples. Los bicarbonatos no precipitan las soluciones muy diluidas, y la solucion separada del precipitado que forman en las soluciones concentradas, se enturbia cuando se hierve por mucho tiempo.

6.° *El ácido sulfúrico concentrado* disuelve la cinconina formando una disolucion incolora que se vuelve parda y despues negra calentándola. El ácido sulfúrico adicionado con ácido nítrico la disuelve tambien sin darle color, en frio; pero cuando se calienta esta solucion se vuelve amarilla, rojo-parda, parda y por último negra.

Conclusiones y observaciones. Los alcaloides que hacen parte del segundo grupo se alteran y precipitan tambien por otros reactivos ademas de los de que hemos hablado. Si no hemos hecho mencion de ellos ha sido porque los caracteres que presentan no son mas á propósito para reconocer los alcaloides de este grupo cuando existen todos reunidos en una mezcla que para separarlos unos de otros. Asi por ejemplo, las soluciones de las sales de los tres alcaloides de este grupo forman un precipitado rojo pardo con una solucion diluida de yodo; blanco amarillento con el clórido platínico; blanco con el cloruro mercúrico; amarillo con el clórido áurico; blanco con el nitrato argéntico adicionado con bastante cantidad de amoniaco para conseguir que no esté ácido; blanco amarillento con la infusion de agallas, etc.

Como la narcotina y la quinina se disuelven en el eter que no disuelve la cinconina, este reactivo suministra un buen procedimiento para la separacion de los alcaloides del segundo grupo. Bastará para esto echar en la solucion que contiene los tres alcaloides, amoniaco en esceso y despues eter para separar la cinconina que queda sin disolverse y que se puede recoger sobre un filtro. En la solucion quedan la quinina y la narcotina, se calienta suavemente para desprender el eter y se echa un esceso de amoniaco que precipita la narcotina, facil de separar, por filtracion, de la quinina que queda en disolucion. Para aislar esta última se neutraliza con precaucion el amoniaco por un ácido y entonces se precipita la quinina en cristales que pueden examinarse facilmente con el microscopio.

§ 137.

Alcaloides precipitables de las soluciones de sus sales por la potasa y que no se disuelven en cantidad apreciable en un exceso del precipitante. No se precipitan de sus soluciones ácidas por los bicarbonatos de los Alcalis fijos. Estricnina, brucina y veratrina.

$$\overset{\text{V}}{\text{Sr}}$$

a. Estricnina. $C_{44}\,H_{25}\,N_2\,O_4 = \overset{\text{V}}{\text{Sr}}$.

1.° La estricnina se presenta en octaedros blancos y brillantes, en prismas cuadriláteros ó bien en polvo blanco. Bajo esta última forma no se manifiesta sino cuando se ha preparado precipitando ó evaporando bruscamente sus soluciones. Su sabor es amargo insoportable. Es muy poco soluble en agua caliente y casi insoluble en la fria. También es poco soluble en cloruro hídrico, é insoluble en el alcool absoluto y en el eter. Se funde cuando se calienta.

2.° La estricnina neutraliza completamente los *ácidos*. La mayor parte de sus sales cristalizan y son solubles en agua. Todas son venenos muy peligrosos, y tienen un sabor escesivamente amargo.

3.° La *potasa y el carbonato potásico* producen en las soluciones de las sales de estricnina un precipitado blanco de estricnina insoluble en un esceso del precipitante, y que visto al microscopio con un aumento de 100 veces su volúmen parece formado de una multitud de agujitas entrelazadas; cuando la solucion está diluida, solo aparece al cabo de cierto tiempo bajo la forma de agujas visibles á la simple vista.

4.° El *amoniaco* produce igual precipitado que la potasa, pero soluble en un esceso del precipitante. Y segun que la solucion amoniacal está mas ó menos diluida, tarda mas ó menos en separarse la estricnina en cristales aciculares perceptibles á la simple vista.

5.° Echando *bicarbonato sódico* en la solucion de una sal neutra de estricnina, no tarda en separarse esta alcaloide en pequeñas agujas. La estricnina es insoluble en un esceso del precipitante. Si en esta solucion se echa una gota de ácido, para preservando que el líquido quede todavía alcalino, el precipitado formado se disuelve fácilmente en el ácido carbónico que queda en libertad por esa pequeña adicion de ácido. Por esta razon el bicarbonato sódico no precipita las soluciones ácidas de las sales de estricnina. Esta alcaloide se separa de las primeras, en forma cristalina, al cabo de 24 horas ó mas, á medida que se desprende el ácido carbónico que le tenia en disolucion. Cuando se hierve una solucion de estricnina sobresaturada de bicarbonato sódico se forma inmediatamente un precipitado, si está bastante concentrada, y si está muy diluida solo se verifica cuando por la evaporacion ha adquirido la densidad conveniente.

6.° Cuando se echa desde gotitas en la solucion de una sal estrícnica no se produce precipitado en frio; pero calentando el líquido toma una tinta violada y despues de bastante tiempo deposita un precipitado negro.

7.° *El sulfocianuro potásico* produce al punto en las soluciones suficientemente concentradas de las sales de estricnina, y solo al cabo de algun tiempo en las diluidas, un precipitado blanco, cristalino, poco soluble en un esceso del precipitante y que visto al microscopio parece formado de láminas anchas.

8.° Echando en un vidrio de reloj una gota de *ácido sulfúrico concentrado* y añadiendo un poco de estricnina ó una de sus sales se disuelven sin presentar reaccion especial. Si en esta solucion se echa un poco de cromato potásico, toma inmediatamente color azul que pasa rapidamente al rojo.

9.° *El cloruro mercúrico* produce en las soluciones de las sales de estricnina un precipitado blanco que se convierte bien pronto en agujas agrupadas en forma de estrella, visibles con el lente. Estos cristales se disuelven cuando se calienta la mezcla y se separan de nuevo luego que se enfria.

10.° La estricnina y sus sales se disuelven en el ácido nítrico concentrado, con el cual forman una solucion incolora en frio y que toma un viso amarillo cuando se calienta.

b. Brucina. $C_{44}\,H_{26}\,N_2\,O_7 = Br.$

1.° La brucina, cristalizada con nueve equivalentes de agua, se presenta bajo la forma de columnas rectas y trasparentes, de base romba, ó en agujas agrupadas en forma de estrella, ó bien por último en polvo blanco compuesto de escamas cristalinas. Es muy poco soluble en agua fria y algo mas en la caliente: se disuelve fácilmente en el *alcool* absoluto é hidratado pero no en el eter. Su sabor es muy amargo. Se funde perdiendo sus nueve equivalentes de agua.

2.° La brucina neutraliza completamente los *ácidos*. Sus sales son muy solubles en agua, de sabor amargo y casi todas cristalizan.

3.° La *potasa y el carbonato potásico* producen en las soluciones de las sales de este alcaloide un precipitado blanco de brucina insoluble en un esceso del precipitante. Inmediatamente despues de su formacion parece, visto al microscopio compuesto de pequeños gránulos que despues á medida que absorven el agua se unen repentinamente entre sí para formar agujas que se agrupan alrededor de un centro comun. A la simple vista pueden observarse estos singulares cambios en el precipitado.

4.° El *amoniaco* produce en las sales brúcicas un precipitado blanquecino, formado al principio de gotitas de aceite que se convierten poco á poco en agujitas. Recien formado se disuelve este precipitado fácilmente en un esceso de amoniaco: y segun que esta solucion está mas ó menos concentrada, tarda mas ó menos tiempo la brucina en separarse bajo la forma de agujitas agrupadas alrededor de un centro comun, las cuales no se disuelven ya en una nueva cantidad de amoniaco.

5.° Cuando se echa *bicarbonato sódico* en la solucion de una sal brúcica neutra, no tarda en precipitarse este alcaloide en agujas brillantes y satinadas, agrupadas alrededor de un centro comun. Este precipitado, que es insoluble en un esceso del precipitante, se disuelve en cambio en el ácido carbónico libre en el líquido (véase lo que con este motivo hemos dicho respecto de la estricnina). Las soluciones ácidas de las sales brúcicas no se precipitan y solo al cabo de mucho tiempo y á medida que el ácido carbónico se desprende, se deposita la brucina.

6.° Cuando se trata por el ácido nítrico concentrado la brucina ó una de sus combinaciones, se obtiene una solucion de un color rojo vivo al principio y despues rojo naranjado que pasa al amarillo cuando se calienta. Añadiendo á la solucion caliente, despues que ha tomado este color, esté ó no concentrada, cloruro estañoso ó sulfuro amónico, pasa el color amarillo claro á violado muy intenso.

7.° El *ácido sulfúrico concentrado* disuelve la brucina tomando color de rosa claro.

8.° Echando *ácido yódico* en la solucion de una sal brúcica no esperimenta en ella cambio visible; pero haciendo hervir la solucion toma un color rojo violáceo sucio.

9.° El *sulfocianuro potásico* produce inmediatamente en las soluciones concentradas de las sales brúcicas, y solo despues de algun tiempo en las diluidas, un precipitado en granos cristalinos. Su formacion se facilita frotando con una varilla de vidrio las paredes de la vasija que están en contacto de la solucion. Visto al microscopio estos cristales no parecen tener la misma forma aunque todos estan confusamente mezclados.

10. El *cloruro mercúrico* produce un precipitado análogo que visto al microscopio parece compuesto de una multitud de granitos cristalinos.

c. Veratrina. (fórmula incierta) = Ve.

1.° La veratrina es, en general, un polvo de color blanco enteramente puro ó mas ó menos amarillo ó verde. Su sabor es urente, acre y nada amargo. Este alcaloide es un veneno violento. Su polvo introducido en la nariz escita estornudos violentos que pueden llegar á ser muy peligrosos. Es insoluble en agua, poco soluble en el éter y soluble en el alcool. Cuando se calienta se funde como la cera, á los 30.° C. y al enfriarse se cuaja en una masa amarillenta y trasparente.

2.° La veratrina satura completamente los ácidos. Entre sus sales unas cristalizan mientras que las otras se convierten en una masa de aspecto gomoso cuando se evaporan hasta sequedad. Son solubles en agua, en saber es acre y urente.

3.° La *potasa*, el *amoniaco* y las *carbonatas alcalinos simples* producen en las soluciones de las sales de veratrina un precipitado blanco en copos, que se vuelve cristalino cuando se examina con el microscopio al poco tiempo de haberse formado. Al cabo de algunos minutos este precipitado cambia de aspecto y examinándole entonces al microscopio se miran separados grupos de cristales en prismitas. Este precipitado es insoluble en un esceso de potasa pura á carbonatada. El amoniaco disuelve una fria parte de él que aparece cuando se calienta.

4.° Los *bicarbonatos potásico y sódico* tienen la misma accion sobre la veratrina que sobre la estricnina y la brucina. Hirviendo una solucion de veratrina con estas sales, se separa este alcaloide con la mayor facilidad.

5.° Cuando se echa veratrina en *ácido nítrico concentrado* se reune en pequeñas masas de aspecto resinoso que se disuelven lentamente en este ácido, comunicandole color amarillo rojizo claro.

6.° Echando veratrina en *ácido sulfúrico concentrado* se reune tambien en grumos de aspecto resinoso que se disuelven con mucha facilidad en el ácido formando una solucion amarilla clara, cuyo color haciendose cada vez mas intenso, pasa despues al amarillo rojizo, al rojo de sangre subido, al rojo carmesí y por último despues de algun tiempo al de violeta.

7.° El *sulfocianuro potásico* no produce precipitado sino en las soluciones muy concentradas de las sales de veratrina. Este precipitado es en forma de copos y de aspecto gelatinoso.

Conclusiones y observaciones. Los alcaloides del tercer grupo se precipitan tambien por otros varios reactivos ademas de los que acabamos de indicar, como por ejemplo, por la infusion de agallas, por el clórido platínico y otros muchos: pero estas reacciones no ofrecen grande interés bajo el punto de vista analítico porque son comunes á todas las bases de este grupo. Se puede separar la estricnina de la brucina y de la veratrina por el alcool absoluto que disuelve estas dos últimas sin tocar á la primera. Para descubrir la presencia de la estricnina es preciso recurrir á la accion que tiene sobre el ácido sulfúrico adicionado con cromato potásico, y á la forma cristalina que presenta vista al microscopio despues de precipitarla por los álcalis. Por último tambien pueden deducirse conclusiones bastante seguras de los precipitados que producen el sulfocianuro potásico y el cloruro mercúrico en las soluciones de estricnina.

Aunque es facil reconocer la brucina y la veratrina en un líquido en que existen juntas, sin embargo su separacion ofrece mucha dificultad. Para reconocer la brucina y distinguirla de la veratrina se utiliza su accion sobre el ácido nítrico y el cloruro estañoso ó el sulfuro amónico y tambien la forma cristalina del precipitado que el amoniaco produce en sus sales.

Para distinguir la veratrina de la brucina así como tambien de todos los alcaloides de que hasta ahora nos hemos ocupado, es suficiente calentarla con precaucion; los caracteres que entonces presenta son peculiares suyos, del mismo modo que la forma que afecta cuando se precipita de sus soluciones por los álcalis. Para descubrir la veratrina en una mezcla en que se encuentra con la brucina, se saca partido de la accion que ejerce sobre el ácido sulfúrico concentrado.

La medicina hace tal consumo de salicina en los paises cálidos, que creemos conveniente hablar de este cuerpo á continuacion de los alcaloides aunque no forma parte de las bases orgánicas, sino de las sustancias neutras.

§ 138.

Salicina. $C_{26}\ H_{18}\ O_{14}$

1.° Este cuerpo existe bajo la forma de agujas y de escamas blancas y brillantes como la seda, ó bien en polvo blanco de aspecto aterciopelado. Su sabor es muy amargo. Es soluble en agua y alcool pero insoluble en el eter.

2.° Todos los reactivos que precipitan la salicina cambian mas ó menos sus propiedades y la alteran.

3.° Cuando se echa ácido *sulfúrico concentrado* sobre la salicina esta se contrae, toma color rojo de sangre muy subido y el aspecto de una resina pero no se disuelve: y el ácido sulfúrico permanece incoloro.

4.° Cuando en una solucion acuosa de salicina se echa *clorido hídrico ó ácido sulfúrico diluido en agua* y se hierve por algunos instantes, se enturbia el líquido repentinamente y deja depositar un precipitado en granitos cristalinos que es *saliretina.*

MARCHA SISTEMÁTICA PARA DESCUBRIR LOS ALCALOIDES MAS USADOS Y LA SALICINA.

§ 139.

En el plan de análisis que vamos á trazar damos por sentado que se opere sobre

á solucion apenas concentrada de las sales de una ó muchas bases comprendidas en este trabajo. Esta solucion debe estar perfectamente privada de todas las sustancias extrañas que puedan dificultar ó modificar la accion de los reactivos que vamos á usar.

Despues de haber indicado de qué manera se hace la análisis bajo este concepto, diremos en seguida como nos hemos de conducir para evitar los errores que puede causar la presencia de materias estrañas ó disueltas en el mismo líquido que los alcaloides.

II. Investigacion de los alcaloides en un líquido en que solo hay uno de ellos.

§ 140.

1.° *Se echa gota á gota en el líquido una solucion diluida de potasa cáustica* hasta que quede muy debilmente alcalino.

a. No se produce precipitado. Falta segura de todos los alcaloides. Presencia de la *salicina*. Para cerciorarse de ello se ensaya la solucion primitiva con el ácido sulfúrico concentrado y el clórido hídrico (V. §. 138, 3 y 4)

b. Se forma precipitado. Se continua añadiendo gota á gota potasa hasta que el líquido quede fuertemente alcalino.

α. Desaparece el precipitado. Morfina. Para asegurarnos de ello se echa en una porcion del líquido ácido (§ 135,5) y se trata la solucion primitiva por el ácido nítrico. (§. 135,6),

β. No desaparece el precipitado. Presencia de un alcaloide del segundo ó tercer grupo. Se pasa al número 2.

2.° *En otra porcion del líquido primitivo se echan dos ó tres gotas de clórido hídrico y despues una solucion saturada de bicarbonato sódico, hasta que haya* desaparecido la reaccion ácida. En seguida se frotan fuertemente con una varilla de vidrio las paredes de la vasija que están en contacto con el líquido y se deja en reposo por una media hora.

a. No se forma precipitado. Falta de estricnina, de quinina y de cinconina. Se pasa al núm. 3.

b. Se produce precipitado, Narcotina, quinina ó cinconina. Se echa amoniaco en esceso en un poco de la solucion primitiva y luego una gran cantidad de éter con el cual se agita.

α. El precipitado que se forma se redisuelve en el éter. Narcotina ó quinina. Se sumerge el tubo de ensayo en agua caliente para que se desprenda el éter cuidando de que el amoniaco quede en mucha mayor cantidad en la solucion. Si se forma un precipitado es debido á la narcotina, de cuya presencia podremos cerciorarnos por el procedimiento indicado en el § 136, *a*, β. Si no se forma precipitado podrá haber quinina. Para demostrar su presencia se evapora hasta sequedad la solucion amoniacal despues de haberla acidificado con una ó dos gotas de ácido acético, se redisuelve ella en seguida un cristal de carbonato sódico y se examina al microscopio (§ 138, *b*). El precipitado que se produce.

β. El precipitado formado no se redisuelve en el éter. Cinconina. El mismo que lo forma el precipitado cuando se obtuvo (§ 140, 2, *a*) con demasiada facilidad su presencia.

3.° *Se pone en un vidrio de reloj* ácido sulfúrico concentrado en el que se

echa un poco de la sustancia sólida primitiva, ó de la que se ha obtenido evaporando la solucion.

a. Se obtiene una solucion *incolora* que al calentarla toma un *lijero viso verde aceituna. Estricnina.* El cromato potásico puede servir para cerciorarnos de su presencia (§ 137, *a*, 8).

b. Se obtiene una solucion de color de *rosa* que toma color *rojo vivo con el ácido nítrico. Brucina.* Nos asegurarémos por medio del ácido nítrico y el cloruro estañoso. (§ 137, *b*, 6).

c. Se obtiene una solucion amarilla que pasa insensiblemente al amarillo rojizo, al rojo de sangre y por último al carmesí. *Veratrina.*

II. Investigacion de los alcaloides en un líquido en que todos pueden hallarse reunidos.

§ 141.

1.° En un poco de la solucion acuosa de la sustancia sólida primitiva se echa gota á gota potasa cáustica diluida en agua hasta que el líquido esté muy lijeramente alcalino.

a. No se forma precipitado. Falta de todos los alcaloides y presencia de la salicina. Nos asegurarémos de ello segun el § 140, 1, *a.*

b. Se forma precipitado. Se continúa añadiendo potasa cáustica gota á gota hasta que el líquido quede fuertemente alcalino.

α. Desaparece el precipitado. Falta de todos los alcaloides pertenecientes al segundo y tercer grupo. Existe pues, *morfina*, de lo cual nos cerciorarémos segun hemos dicho en el § 140, 1, *b*, *α*. La salicina se busca tambien segun el núm. 4.

β. No desaparece el precipitado ó al menos no lo verifica completamente. Se filtra y se trata segun el núm. 2. Se echa bicarbonato potásico ó sódico en el líquido que ha filtrado y despues se evapora hasta sequedad haciendole hervir. Si el resíduo que entonces se obtiene *se disuelve enteramente* en el agua es porque no contiene morfina, pero si no se disuelve, ó no lo efectúa en totalidad es prueba de que contiene *morfina*, lo cual se demuestra segun el § 140 1, *b*,*α*.

2.° Se lava con agua fria sobre un filtro el precipitado obtenido siguiendo la marcha indicada en el § 141, 1, *b*. *β*. En seguida se le disuelve en un lijero esceso de ácido sulfúrico diluido y se echa en esta solucion bicarbonato potásico ó sódico hasta que la reaccion ácida haya desaparecido totalmente. Se agita fuertemente con una varilla y en seguida se deja en reposo por una media hora.

a. No se forma precipitado. Falta de la narcotina, cinconina y quinina. Se hierve para evaporar casi hasta sequedad esta solucion y el resíduo que se obtiene se trata por agua fria. Si se disuelve enteramente se pasa al núm 4. Si no se disuelve ó lo verifica incompletamente se trata la parte insoluble segun el núm. 3 para descubrir en ella la presencia de la veratrina, de la brucina y de la estricnina.

b. Se forma precipitado. Se filtra, y el líquido filtrado se trata segun el § 141, 2, *a*. Se lava con agua fria el precipitado que ha quedado sobre el filtro y en seguida se disuelve en un poco de clórido hídrico, se añade en esceso amoniaco y por último un poco de éter.

α. El precipitado formado se disuelve enteramente en el éter. Falta de cin-

quina, presencia de quinina y narcotina. Para saber de cual de las dos bases se trata y para separarlas en su caso, vease el § 140, 2, *b*, *a*.

b. *El precipitado formado no se disuelve en el éter ó no lo verifica sino parcialmente.* Cinconina, á la que pueden acompañar quinina y narcotina. Se filtra y se busca en el líquido filtrado la quinina y la narcotina segun *a*. El precipitado se examina segun el § 136, *c*, 3.

3.° Se toma ahora la sustancia sólida obtenida por evaporacion del líquido alcalinizado con bicarbonato (§ 141, 2, *a*) ó del que se ha separado por filtracion el precipitado insoluble en el agua que ha formado este reactivo (§ 141, 2, *b*) y se busca segun el siguiente procedimiento la estricnina, la brucina y la veratrina.

Se deseca la sustancia en baño de maría y se pone en digestion con alcool absoluto.

a. *Se disuelve enteramente.* Falta de estricnina, presencia de *brucina* ó *veratrina*. Para distinguir entre si estos dos alcaloides se evapora en salinum alcohólico en baño de maría. El residuo que se obtiene entonces se divide en dos porciones: en una de ellas se busca la *brucina* por medio del *acido nítrico y del cloruro estañoso* (§ 137, *b*, 6) y en la otra la *veratrina* por el *acido sulfúrico concentrado* (§ 137, *c*, 6).

b. *No se disuelve ó al menos no la hace completamente.* Presencia cierta de la *estricnina* y posible de la brucina y veratrina. Se trata y en el líquido filtrado se buscan estas dos últimas segun el (§ 141, 3, *a*).

El *precipitado* se somete á la comprobacion de la existencia de la estricnina por medio del cromato potásico (§ 137, *a* 8).

4.° Nos falta descubrir la salicina. Para ello se echa clórido hídrico en una porcion del líquido primitivo, con el cual se hace hervir por algunos instantes. Si se forma precipitado indica la presencia de la salicina, de lo cual nos cerciorarémos alternativamente segun el § 140, 3, tratando por el ácido sulfúrico concentrado un poco de la sustancia que se examina.

III. De los medios de reconocer la presencia de los alcaloides en los líquidos que contienen sustancias estractivas ó de color de origen animal ó vegetal.

§ 142.

Cuando los alcalóides estan mezclados con sustancias estractivas gomosas ó de color, es muy difícil descubrir su presencia: en tésulnos que no hay en realidad medio de dudar desde luego con alguna certidumbre si hay ó no en un líquido semejante uno de los alcaloides de que hasta aquí nos hemos ocupado.

Lo mejor que se puede hacer en este caso es adoptar, con algunas modificaciones el procedimiento de purificacion propuesto por M. Merck. Consiste en echar en el líquido que se examina ácido acético concentrado hasta que quede fuertemente ácido, y despues abandonarle á un calor suave por espacio de algunas horas. En seguida se cuela esta solucion y se decanta la parte clara que sobrenada en el precipitado que ocupa el fondo de la vasija. Se lava repetidas veces este precipitado con agua acidulada por ácido acético, se reunen estas soluciones y se evaporan hasta sequedad en baño de maría. La sustancia sólida que resulta se hierve con alcool puro primero y despues con alcool y un poco de ácido acético,

se evaporan juntas casi hasta sequedad ambas soluciones, se diluyen despues en agua, echando carbonato potásico hasta que queden debilmente alcalinas, se vuelven á evaporar hasta consistencia de jarabe y despues de 24 horas se diluye la mezcla en agua, se filtra para separar el precipitado formado que se lava con agua y se pone en seguida en digestion con ácido acético concentrado. La solucion se diluye en agua y se decolora con el carbon animal purificado, y se puede entonces aplicar la marcha que antes hemos dicho para descubrir en ella los alcaloides.

II. Indicacion del orden en que deben emplearse las sustancias que se usan en el curso de la análisis.

Conocida ya la accion de los reactivos sobre los diferentes cuerpos se puede pasar á investigaciones prácticas por medio de la análisis cualitativa, pero como no es indiferente estudiar los cuerpos que se han de analizar tomandolos *ad libitum*, cuando se trata de ejercitarse en la analisis, es preciso hacerlos suceder bajo cierto orden, partiendo de un punto de vista fijo, porque aunque es verdad que muchos caminos conducen al mismo punto, tambien lo es que siempre hay uno mas corto que los demas. Vamos pues á indicar aqui al principiante la marcha que debe seguir para llegar mas pronta y seguramente al fin que se propone.

Ante todo es preciso cuando se practica la análisis fijarse en determinar con la mayor precision si los resultados obtenidos son esactos; solo asi se adquiere confianza en el método que se emplea y cierta seguridad enteramente indispensable para operar. De estas dos condiciones nace la íntima conviccion de que no puede llegarse al resultado sino siguiendo, sin apartarse jamas, la linea trazada por un método infalible. Se hace preparar la mezcla que se va á analizar por otra persona que debe naturalmente conocer todas sus partes constituyentes, y sino pudiesen llenarse estas condiciones, es preferible prepararla uno mismo y proceder á su análisis del mismo modo absolutamente que sino se conocieran sus partes constituyentes. Cuando se da á analizar al discípulo una mezcla cuya composicion no se conoce, podrá suceder que descubra tal ó cual cuerpo sin que se le pueda probar que tiene razon, lo cual será causa de que no tenga en el método que sigue tanta confianza como si se le dijese categoricamente si ó no.

Segun la disposicion y conocimiento de los discípulos son necesarias mas ó menos pruebas para convencerse de un hecho. Yo divido los ejercicios que deben hacer en cien números, porque la esperiencia me ha hecho conocer que otras tantas analisis bien escogidas bastan para dar un conocimiento profundo del procedimiento analítico.

A. desde 1 hasta 20.

Soluciones acuosas de las sales simples, tales como el sulfato sódico, nitrato cálcico, cloruro cúprico, etc. Sirven para dar á conocer la marcha que hay que seguir en la análisis de las sustancias solubles en agua que no contienen mas que una base. En estos ensayos debe limitarse á indicar cual es la base disuelta en el agua sin tratar de demostrar que no hay otra, ni de investigar la naturaleza del ácido.

B. desde 21 á 50.

Sales sólidas que contienen un ácido y una base (en polvo): por ejemplo carbonato barítico, borato sódico, fosfato cálcico, arsenitos terreos, cloruro sódico,

cuarzo gelatinoso, cloruro cúprico, sulfato bárrico, cromato plomizo y otros.

Sirven para dar á conocer la manera con que se da á un cuerpo sólido una forma que parezca contraria (es decir la disolucion y desagregacion): cómo se reconoce un óxido metálico aun cuando el cuerpo sea insoluble en agua, y de qué modo se descubre la presencia de un ácido.

La base y el ácido se buscan sin tener de probar que la materia no contiene otras partes constituyentes.

C. DESDE 51 Á 70.

Soluciones ácidas y ácidos de muchas bases. Para enseñarse á conocer y separar muchos óxidos metálicos. En este caso se precisa demostrar que además de una base hallada no contiene otra el líquido. Se omite la investigacion de los ácidos.

I. DESDE 51 Á 60.

Para enseñarse á dividir los óxidos metálicos en grupos determinados. Las soluciones contendrán por ejemplo: potasa, cal y plomo: ó bien cobre: hierro y arsénico: ó barita, antimonio, bismuto y potasa: y así de los demas.

II. DESDE 61 Á 70.

Para aprender á conocer las bases que pertenecen á un mismo grupo y distinguirlas cuando se hallan en una misma mezcla. Los números contendrán ácida potasa: sosa y amoniaco: ó bien cinc, manganeso y níquel: ó cobre, mercurio y plomo; ó por último, antimonio, estaño y arsenico, ú otro cualquiera.

D. DESDE 71 Á 80.

Soluciones acuosas que contengan muchos ácidos libres ó combinados, tales como los ácidos sulfúrico, fórmico y fosfórico. El ácido carbónico, sulfhídrico y cianhídrico; ó ácido tártrico, cítrico y málico; ó cloro, bromo y yodo; ó por último los ácidos nítrico, oxálico, clórido hídrico ú otros.

Para determinar en las mezclas todos los ácidos que se hallen en ella, se precisa demostrar que además de los que se han descubierto no hay otros. Se prescinde de las bases.

E. DESDE 81 Á 100.

Materiales, minerales y cuerpos compuestos de varias especies. Para cumplimentar el estudio de la análisis y estar seguro de sí mismo debe cada cual determinar las partes constituyentes de la mezcla y la naturaleza de las sustancias que la componen.

III. DEL MODO DE REPRESENTAR LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR LA ANÁLISIS QUE HAY QUE EXAMINAR.

Cuando se quiere adquirir práctica en la análisis no es indiferente el modo de anotar los resultados obtenidos, porque aunque es verdad que de cualquier modo que se representen se llegará en último resultado al fin propuesto, hay sin embargo uno mas á propósito que los demas para grabar en la memória la marcha que se ha seguido y hacerla comprender bien.

Los ejemplos que siguen pueden dar una idea del modo que la experiencia

me ha hecho conocer mas á propósito para representar claramente los resultados de los análisis.

PARA LOS NUMEROS DESDE 1 Á 20.

Liquido incoloro neutro.

ClH	HS	NH_4 S. Hs	NH_4 O, CO_2 y NH_4 Cl
O	O; nada pues, de	O; nada pues, de	Precipitado blanco.
de consiguiente	PbO	FeO	luego hay
nada de	HgO	MnO	BaO, SrO ó CaO
AgO	CuO	NiO	Ningun precipitado con la
ni de Hg_2O.	BiO_3	CoO	solucion de yeso, es pues,
	CdO,	ZnO	cal
			Se demuestra por el O.
	AsO_3	Al_2O_3	
	AsO_5	Cr_2O_3	
	SbO_3		
	SnO_2		
	SnO		
	AuO_3		
	PtO_2		
	Fe_2O_3		

PARA LOS NUMEROS DESDE 21 Á 50.

Polvo blanco que se funde cuando se calienta en su agua de cristalizacion; despues inalterable, soluble en el agua y neutro.

ClH	HS	NH_4 S, HS	NH_4 O, CO_2	2NaO, HO, PO_5 y NH_4 O
O	O	O	y NH_4 Cl	Precipitado blanco,
			O	hay, pues, magnesia.

Como la base MgO es soluble en agua, en esta sustancia, no puede ser el ácido mas que Cl, Br, I; SO_3 NO_5 Ac, etc. Por el ensayo preliminar se averigua si la mezcla contiene ácidos orgánicos y ácido nítrico.

Ba Cl produce un precipitado blanco, que es insoluble en ClH, luego es debido al ácido sulfúrico.

PARA LOS NUMEROS DESDE 51 Á 100.

Polvo blanco que se vuelve amarillo cuando se calienta y conserva este color. Al soplete produce un grano metálico maleable cubierto de un baño amarillo que se vuelve blanco por el enfriamiento.—Insoluble en el agua; hace efervescencia con H Cl en el cual no se disuelve en totalidad; completamente soluble en el ácido nítrico.

Cl H.	H S.	NH_4S, HS.	NH_4 O, CO_2		
Precipita de blanco, insoluble en exceso y en ácido nítrico; se filtra para separarlo de SO_4	Precipitado negro soluble en el sulfuro amónico; muy soluble en el ácido nítrico; el exceso para reconocer Co, Ni y Cd, da resultados negativos.	Precipitado blanco; la solucion sin cloruros no se altera con exceso de reactivo. NH_4 Cl	HS Precipitado blanco.	Precipitado blanco que se disuelve en el cloruro amónico; despues de algun tiempo precipita el hidrato magnésico (solucion de yeso); se reconoce por el método precedente la presencia de la cal; el líquido se filtra con el O.	Evaporado, no deja residuo fijo.	El hidrato cúprico no se descompone en caliente.

Entre los ácidos se ha descubierto ya el ácido carbónico, de los demas no pueden hallarse en el líquido los siguientes.

Segun el ensayo preliminar ningun ácido orgánico:

Tampoco ácidos nítrico y clórico, pues que la sustancia es insoluble en agua:

Tampoco SH, ni H, IH, ni H, porque es muy soluble en el ácido nítrico.

Tampoco por último, ácido crómico pues que no tiene color.

Puede contener los ácidos PO_4, BO_3, O. Los ensayos hechos para descubrirlos solo han dado resultados negativos.

Tabla de las formas y combinaciones bajo las cuales se presentan mas frecuentemente los cuerpos de que hemos hablado, con la indicacion de las clases á que pertenecen, segun su solubilidad en el agua y los ácidos clorhídrico y nítrico.

OBSERVACIONES.

Para mayor brevedad hemos indicado por cifras las clases que hemos establecido entre los cuerpos segun los principios expuestos en el § 109. Los cuerpos que llevan dos cifras llevan las dos cifras reunidas. Así 1-2 en cobre indica un cuerpo poco soluble en agua y soluble en los ácidos clorhídrico y nítrico; 1-3 un cuerpo poco soluble en agua, aun en la temperatura mas baja de la ebullicion de los ácidos y 2-3 un cuerpo insoluble en agua, poco soluble en los ácidos clorhídrico y nítrico. Cuando una sustancia se conduzca de modo diferente con el ácido nítrico que con el clorhídrico lo dirá en las notas.

Para mayor claridad en la tabla, hemos puesto las combinaciones haloideas y sulfuradas de los metales en la misma columna que las de los óxidos á que corresponden.

Los cuerpos formados entre sí que se encuentran mas frecuentemente están indicados con números góticos.

Bajo el nombre de sales comprendemos en general las sales neutras. No nos ocuparemos de las básicas y ácidas ni de las dobles á no ser en las notas, y solo de las que hallan uso. A estas notas remitimos las observaciones pequeñas puestas al lado de las sales neutras ó simples.

No hemos comprendido en esta tabla el cianógeno, ni los ácidos clórico, nítrico, málico, láctico, succínico y fórmico porque no se hallan en combinacion si-

no con algunas cuantas bases. Los compuestos que forman mas frecuentemente estos cuerpos son: el cianuro potásico I; el cianoferrito potásico I; el cianoferrato potásico I; el cianoferrato ferroso (azul de Prusia) III; el cianoferrito cíncico potásico II á III; el clorato potásico I; los citratos alcalinos I; los malatos alcalinos I; el malato férrico I; los benzoatos alcalinos I; los sucinatos alcalinos I; y los formiatos alcalinos I.

	KO	NaO	NH_4O	BaO	SrO	CaO	MgO	Al_2O_3	MnO	FeO	Fe_2O_3	CoO	NiO	ZnO
	I	I	I	I	1	I-II	II	II	II	II	II	II	II	II
S	I	I	I	I	1	I-II	2		II	II	II	15	16	II
Cl	I	I	I_{12}	I	I	I	1	1	I	I	I_{12}	I	I	1
I	I	1	1	1	1	1	1		1	1	1			1
SO_3	I_1	I	I_{13}	III	III	I-III	I	$I_{1'13}$	I	I	I	1	I	I
NO_5	I	I	1	I	I	1	1	1	I	1	1	I	I	1
PO_5	1	1_{10}	1_{10}	2	2	II_{14}	2	2	2	2	II	2	2	2
CO_2	I_2	I_{11}	I	II	II	II	II		II	2		2		II
C_2O_3	I_5	1	I	2	2	II	2	2	2	1-2	1-2	2	2	2
BO	1_4	I_4	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
A	1	I	I	I	1	1	1	1		1	I	1	1	I
T	$I_{1,9}$	I_7	1_6	2	2	II	1-2	1	1-2	1-2	I_8	1		2
AsO_5	I	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3
AsO_3	I	1	1	2	1	2				2		2	2	
Cr_2O_3	I	1	1	2	2	1	1	2	1		1	2	1	

	CdO	PbO	SnO	SnO_2	BiO_5	CuO	Hg_2O	HgO	AgO	PtO_2	AuO_3	SbO_5	Cr_2O_3
	2	II_{18}	2	2-3	2	II_{22}	II	II	2	2		35	II-III
S	2	2	20	20	2	23	III	III	30	31	I_{34}	II_{36}	
Cl	1	I-III	1	1	1	I_{24}	II-III	I_{28}	III	$I_{32,33}$		I_{37}	1
I	1	II	1	1			II	II	3				
SO_3	I	II-III			1	I_{25}	1-2	1_{29}	I III	1		2	I
NO_5	1	I			I_{21}	1	I_{27}	I	1	1			I
PO_5	2	2				2	2	2	2				2
CO_2	2	II			2	II	2	2	2				
C_2O_3	2	II	2		2	2	2	2	2			1-2	1
BO_3	1-2	2	2		2	2	1						2
A	1	I_{19}	1	1	1	1_{26}	1-2	1	1			1	1
T	1-2	2	1-2		2	1	1-2	2	2			I_{38}	1
AsO_5		2			2	2	2	2	2			2	1
AsO_3		2				II	2	2	2			2	
Cr_2O_3		II-III	2		2	2	2	1-2	2			2	2

NOTAS.

1. Sulfato alumínico potásico, I.
2. Bicarbonato potásico, I.
3. Bioxalato potásico, I.
4. Borotartrato sódico potásico, I.
5. Bitartrato potásico, I-II.
6. Tartrato amónico potásico, I.
7. Tartrato sódico potásico, I.
8. Tartrato férrico-potásico, I.
9. Tartrato antimónico potásico, I.
10. Fosfato sódico amónico, I.
11. Bicarbonato sódico, I.
12. Cloroferrato amónico, I.
13. Sulfato alumínico-amónico, I.
14. Fosfato cálcico básico, II.
15. El sulfuro cobaltoso no es nítrico; disuelve con facilidad en el ácido nítrico se descompone sino difícilmente por el clórido hídrico.
16. Sobre el sulfuro niquelico puede hacerse la misma observacion que sobre el de cobalto.
17. Sulfuro cíncico, muy soluble en el ácido nítrico y menos en el clorídrico.
18. El bermellon se transforma por el clórido hídrico en cloruro plumboso, ácido nítrico le cambia en óxido soluble en un esceso de ácido y en sobre-óxido pardo insoluble en el ácido nítrico.
19. Acetato plúmbico básico, I.
20. Los sulfuros estañoso y estáñico se descomponen y disuelven por el clórido férrico; el ácido nítrico los cambia en óxido insoluble en un esceso de este ácido. El sulfuro estáñico sublimado no se disuelve mas que en el agua régia.
21. Nitrato mercúrico básico, II.
22. Cuprato amónico, I.
23. El sulfuro cúprico se descompone con dificultad por el clórido hídrico y fácilmente por el ácido nítrico.
24. Cloruro cúprico-amónico, I.
25. Sulfato cúprico-amónico, I.
26. Acetato cúprico básico, soluble en parte en agua y totalmente en los ácidos.
27. Nitrato mercurioso-amónico básico, II.
28. Cloruro mercúrico amoniaco-básico, II.
29. Sulfato mercúrico básico, II.
30. El sulfuro argéntico solo es soluble en el ácido nítrico.
31. El sulfuro platínico no se disuelve por el clórido hídrico; el ácido nítrico hirviendo le cambia en sulfato platínico soluble.
32. Cloro platinato potásico, 1-3.
33. Cloro platinato amónico, 1-3.
34. Cloro-aurato sódico, I.

35. El óxido antimónico, soluble en el clórido hídrico, no lo es en el ácido nítrico.

36. Sulfo-antimoniato cálcico, I-II.

37. Cloruro antimónico básico, II.

38. Tartrato antimónico potásico, I.

INDICE RAZONADO.

PRIMERA DIVISION.

INTRODUCCION Á LA ANALISIS QUÍMICA CUALITATIVA.

Definicion, extension, objeto y utilidad de la analisis química cualitativa. Condiciones necesarias para el buen exito de su estudio 7

CAPÍTULO PRIMERO.

De las operaciones § 1. 8
Disolucion § 2. 9
Cristalizacion § 3. 10
Precipitacion § 4. 11
Filtracion § 5. 11
Decantacion § 6. 12
Evaporacion § 7. 13
Destilacion § 8. 13
Calcinacion § 9. 14
Sublimacion § 10. 14
Fusion y desagregacion § 11. 14
Intanacion § 12. 15
Uso del soplete § 13. 15
De los utensilios y aparatos § 14. 17

CAPITULO SEGUNDO.

De los reactivos § 15. 19

A. REACTIVOS POR LA VIA HÚMEDA.

I. Reactivos generales.

a. Empleados como disolventes simples.

Agua § 16. 21
Alcool § 17. 21
Eter § 18. 21

b. Empleados esencialmente como disolventes químicos.

Cloruro hídrico § 19. 22
Acido nítrico § 20. 22
Agua regia § 21. 23
Acido acético § 22. 23
Cloruro amónico § 23. 24

c. Empleados esencialmente para separar ó caracterizar los grupos de los cuerpos

Papeles reactivos § 24. 24
Acido sulfúrico § 25. 25
Súlfido hídrico § 26. 26
Sulfidrato amónico § 27. 27
Sulfuro potásico § 28. 28
Potasa § 29. 28
Carbonato potásico § 30. 29
Amoniaco § 31. 29
Carbonato amónico § 32. 30
Cloruro barítico § 33. 30
Nitrato barítico § 34. 31
Cloruro cálcico § 35. 31
Nitrato argéntico § 36.. 32
Cloruro férrico § 37. 32

II. Reactivos especiales por la via húmeda.

a. Empleados esencialmente para reconocer ó separar las bases.

Sulfato potásico § 38. 33
Fosfato sódico § 39. 33
Antimoniato potásico § 40. 33
Cromato potásico néutro § 41. 34
Cianuro potásico § 42. 34
Ciano-férrito potásico § 43. 35
Ciano-ferrato potásico § 44. 35
Sulfo-cianuro potásico § 45. 35
Fluorhidrato silícico. §. 46. 36
Oxálato amónico. §. 47. 36
Acido tártrico. §. 48. 37
Barita cáustica. §. 49. 37
Carbonato barítico. §. 50. 37
Cloruro estañoso. §. 51. 38
Clórido aúrico. §. 52. 38
Clórido platínico. §. 53. 38
Cinc. §. 54. 39
Hierro. §. 55. 39
Cobre. §. 56 39

b. Empleados esencialmente para reconocer ó separar los acidos.

Acetato potásico. §. 57 39
Cal cáustica §. 58 40
Sulfato cálcico. §. 59. 40
Cloruro magnésico. §. 60. 40
Sulfato ferroso. §. 61. 41
Solucion ferroso-férrica. §. 62 41
Oxido plúmbico. §. 63 41
Acetato plúmbico §. 64. 41
Acetato plúmbico básico §. 65 42
Hidrato bismútico. §. 66. 42
Sulfato cúprico, §. 67. 42
Nitrato mercurioso. §. 68. 43
Oxido mercúrico, §. 69. 43
Cloruro mercúrico, §. 70. 43
Acido sulfuroso, §. 71. 44
Sulfito sódico, §. 72. 44

oro, §. 73 44
dacion de índigo, §. 74. 44
ngrudo de almidon, §. 75. 44
olibdato amónico. 443

B. REACTIVOS POR LA VIA SECA

I. Procedimientos de desagregacion y descomposicion.

ezcla de carbonatos sódico y potásico, §. 76 45
oxato bárítico, §. 77. 45
rato potásico, §. 78 46

II. Reactivos para el soplete.

rion, §. 79. 46
sfórico sódico, §. 80 46
ouro potásico, § 81 47
-borato sódico, §. 82. 48
sfato sódico amónico, §. 83 49
xido cobáltico, §. 84. 49

CAPITULO TERCERO.

cion de diferentes cuerpos sobre los reactivos, §. 85. 50
cesion de los óxidos metálicos. 50
Primer grupo, § 86.. 50
a. Potasa 50
b. Sosa. 51
c. Amoniaco. 52
egundo grupo, § 87. 53
a. Barita. 53
b. Estroncíana 54
c. Cal. 55
d. Magnesia. 55
Tercer grupo, § 88. 56
a. Oxido aluminico. 56
b. Oxido crómico. 59
uarto grupo, § 89. 60
a. Oxido cérico. 60
b. Oxido manganoso 61
c. Oxido niquelico. 62
d. Oxido cobáltico.. 62
e. Oxido ferroso. 63
f. Oxido férrico. 64
Quinto grupo, § 90. 67
Primera division, § 91. 67
a. Oxido argéntico. 67
b. Oxido mercurioso. 68
c. Oxido plomboso. 69
Segunda division, § 92. 70
a. Oxido mercúrico. 70
b. Oxido cúprico. 70
c. Oxido bismútico 71
d Oxido cadmico. 72
exto grupo, § 93. 73
Primera seccion, § 94. 74
a. Oxido aurico. 75
b. Oxido platínico. 75
Segunda seccion, § 95. 76
a. Oxido antimónico. 76

b. Oxido estañoso.. 78
c. Oxido estáñico.. 79
d. Acido arsenioso. 80
e. Acido arsénico.. 86
B. Accion de los ácidos, § 96.. 89

I. Acidos inorgánicos.

Primer grupo. 90
Primera division, § 97. 90
a. Acidos arsenioso y arsénico. 90
b. Acido crómico. 90
Segunda division, § 98. 91
a. Acido sulfúrico.. 91
Tercera division, § 99. 92
a. Acido fosfórico.. 92
b. Acido bórico. 94
c. Acido oxálico. 95
d. Fluórido hídrico. 95
Cuarta division, § 100. 97
a. Acido carbónico. 97
b. Acido silícico. 98
Segundo grupo, § 101. 99
a. Clorido hídrico. 99
b. Brómido hídrico 100
c. Yodido hídrico. 101
d. Ciánido hídrico. 102
e. Súlfido hídrico. 103
Tercer grupo § 102. 105
a. Acido nítrico. 105
b. Acido clórico. 106

II. Acidos orgánicos.

Primer grupo § 103. 107
a. Acido oxálico. 107
b. Acido tártrico. 107
c. Acido racémico. 108
d. Acido cítrico. 108
e. Acido málico. 109
Segundo grupo, § 104. 111
a. Acido succínico.. 111
b. Acido benzoico.. 111
Tercer grupo § 105. 112
a. Acido acético. 112
b. Acido fórmico. 113

SEGUNDA PARTE.

MARCHA QUE SE DEBE SEGUIR PARA LA ANÁLISIS QUÍMICA CUALITATIVA.

Marcha de la análisis química cualitativa en general y en particular del plan seguido en esta segunda parte. 115

CAPÍTULO PRIMERO.

Procedimiento práctico.

I. Ensayo preliminar, § 106. 117
A. El cuerpo analizable es sólido, § 107. 117
1. No es ni un metal ni una aleacion. 117
2. El cuerpo es un metal ó una aleacion. 120
B. El cuerpo que se va á analizar es líquido § 108. 121
II. Disminucion de los cuerpos ó su division por medio de diversos disolventes § 109. 121
A. El cuerpo no es ni un metal ni una aleacion. 122
B. El cuerpo es un metal ó una aleacion. 123
III. Investigacion especial. 124

Combinaciones en las que no hay que determinar mas que un ácido y una base, ó bien un metal y un metaloide.

A. Cuerpos solubles en agua.

Investigacion de la base, § 110. 124
Investigacion del ácido. 128
1. De un ácido inorgánico § 111. 128
2. De un ácido orgánico § 112. 130

B. Cuerpos insolubles ó poco solubles en agua, solubles en los ácidos clorídrico ó nítrico.

Investigacion de la base § 113. 131
Investigacion del ácido. 132
1. De un ácido inorgánico § 114. 132
2. De un ácido orgánico, § 115 133

C. Cuerpos insolubles ó poco solubles en agua, los ácidos clorídrico y nítrico y el agua regia.

Investigacion de la base y del ácido § 116. 133

Combinaciones en las que hay que determinar todas las bases, ácidos, metales y metaloides que puedan mas frecuentemente.

A. Cuerpos solubles ó insolubles en agua, pero solubles en los ácidos clorídrico y nítrico.

Investigacion de las bases, § 117. 134
I. La solucion es puramente acuosa. 135
Investigacion del óxido argéntico y del óxido mercurioso. 135
II. La solucion es cloridrica. 136
III. La solucion es nítrica. 136
Investigacion del óxido argéntico. 137
1. Precipitacion por el ácido hídrico § 118. 137
Tratamiento de los sulfuros precipitados por el sulfidrato amónico. 138
Investigacion de los óxidos del 6.° grupo; arsénico, estaño, antimonio, oro y platino, § 119.. 139

TRATAMIENTO DE LOS SULFUROS INSOLUBLES EN EL SULFIDRATO AMÓNICO POR EL ACIDO NÍTRICO.

Investigacion de los óxidos del quinto grupo; plomo, bismuto, cobre, cádmio y óxido mercúrico, § 120.. 141
2. Precipitacion por el sulfidrato amónico. 142
Investigacion de los óxidos del tercero, cuarto grupo; etc. óxidos alumínico, crómico, ferroso, manganoso, cíncico, cobaltoso, niqueloso, asi como tambien de los fosfatos y oxalatos de las tierras alcalinas, § 121.. . . . 142
3. Precipitacion por el carbonato amónico 146
Investigacion de los óxidos del segundo grupo; óxidos barítico, estróncico, cálcico § 122.. 146
Magnesia § 123. 147
Investigacion de los óxidos del primer grupo. 147
Potasa y sosa § 124. 147
Amoniaco § 125. 148
Investigacion de los ácidos. 148
A. 1. CUERPOS SOLUBLES EN AGUA. 148
I. En el caso de no haber ácidos orgánicos § 126. 148
II. En presencia de ácidos orgánicos §. 127. 151

A. 2. CUERPOS INSOLUBLES EN AGUA, SOLUBLES EN LOS ACIDOS CLORÍDRICO Ó NÍTRICO. 153

I. En el caso de no haber ácidos orgánicos: §. 128 153
II. En presencia de ácidos orgánicos § 129. 154

B. CUERPOS INSOLUBLES Ó POCO SOLUBLES EN AGUA Y EN EL CLÓRIDO HÍDRICO. . . 155
Investigacion de las bases y de los ácidos §. 130. 155
Procedimiento especial de descomposicion de los cianuros insolubles en el agua. § 131. 159
Reglas generales que hay que observar para descubrir las sustancias inorgánicas en presencia de las orgánicas que pueden encubrir las reacciones de un modo ú otro. § 132.. 160
IV. Investigaciones comprobantes § 133. 160

CAPITULO 2.°

Esplicacion del procedimiento práctico de análisis, seguido de notas y adiciones. 161
I. Observaciones al ensayo preliminar § 106 y 108. 161
II. Observaciones á la disolucion de los cuerpos § 109 162
II. Observaciones á las investigaciones especiales, del § 110 al 132. . . 163
A. Ojeada general sobre la marcha de la análisis y su esplicacion. . . . 163
a. Investigacion de las bases. 163
b. Investigacion de los ácidos 166
B. Notas y adiciones á la marcha analítica. 163
Al § 117. 169
Al § 118.. 170
Al § 119. 171
Al § 120. 172
Al § 121.. 174
Al § 130.. 175
Al § 131.. 176

APENDICE.

I. Accion de los reactivos sobre los alcaloides y marcha que hay que seguir para reconocerlos. § 134. 178
Morfina, § 135. 178
Narcotina § 136. 180
Quinina § 136. 181

Cinconina § 136.. 184
Estricnina § 137.. 183
Brucina § 137. 184
Veratrina, § 137.. 185
Salicina. § 138. 186
Marcha sistemática para descubrir los alcaloides más usados y la salicina § 139. 186
I. Investigacion de los alcaloides en un líquido en que no hay mas que uno solo, § 140. 187
II. Investigacion de los alcaloides en los líquidos en que pueden hallarse todos reunidos, § 141. 188
III. De los medios de descubrir la presencia de los alcaloides en los líquidos que contienen sustancias estractivas ó colorantes § 142.. . . . 189
Indicacion del órden en que deben emplearse las sustancias que se usan en la análisis. 190
Del modo de representar los resultados obtenidos por la análisis de las sustancias que se examinan. 104
Tabla de las formas y combinaciones bajo las cuales se presentan mas frecuentemente los cuerpos de que hemos hablado, con la indicacion de las clases á que pertenecen segun su solubilidad en el agua y en los ácidos clorídrico y nítrico. 193

ERRATAS.

8	penúltima	no puede	pueden
12	11	*a* y	*a* y *b*
15	5 subiendo	con que el carbon	cuyo carbon
18	9 id.	copas	vasos
22	14 id.	**NO**	NO_5
23	12	NCl ó NCl_2O	$NClO_2$ ó NCl_2O_2
23	25	$C_4H_5O_5A$	$C_4H_5O_5=\hat{A}$
23	penúltima	N_4HCl	NH_4Cl
24	22	cloro-tartrato amónico.	cloro-platinato amónico.
24	26	*Papel ácido de tornasol*	*Papel azul de tornasol.*
26	última	cloruro de azufre	cloruro férrico.
29	10	cremor de tártaro pulverizado	cremor de tártaro purificado
31	19	, **aO, NO_5**	**BaO, NO_5**
33	11 subiendo	**Antimonio potásico**	**Antimoniato potásico**
36	1	hipofosfito	hiposulfito
36	23	2 SiFl	2 $SiFl_3$
41	14	ciano-ferrito hídrico	cianoférrido hídrico
	10	agua caliente	agua caliente acidulada
42			con ácido nítrico;
44	24	descubrir	destruir
63	30	vidrio trasparente	vidrio trasparente, azul bell'simo
74	33	su sulfato	su sulfuro
86	última	arsénico	arsenioso
94	1	en el filtro	en el líquido filtrado
100	11	Cl_5	$CrCl_5$
118	última	*La estronciana*	*La estronciana, la cal*
129	25	al § 101, 6.	al § 111, 6.
132	7	sulfato magnesio	fosfato magnésico
134	12	y el sulfuro amónico.	del sulfuro amónico.
136	17	*platínico*	*platínico, estáñico,*
143	12 subiendo	(§ 88, b. 6)	(§ 89, b, 6)
148	6 subiendo	falta la indicacion de § 126 que empieza allí	
149	2 nota	ácidos arsenioso	ácidos oxálico, arsenioso,
155	12 subiendo	suprímase la palabra *mercúrico*	
156	11 subiendo	ácido acético,	ácido silícico,
163	20	en agua	en agua y en los ácidos,
174	10 subiendo	ácido acético	ácido acético; fosfato cálcico disuelto en el resto de este ácido
180	8	de sus soluciones ácidas	aun de sus soluciones ácidas
192	5	OO_2	CO_2

ANALISIS QUIMICA CUALITATIVA

Ó

TRATADO DE LAS OPERACIONES QUÍMICAS, DE LOS REACTIVOS Y SU ACCION SOBRE LOS CUERPOS MAS GENERALMENTE ESPARCIDOS:

SEGUIDO

DE UN PROCEDIMIENTO SISTEMÁTICO DE ANÁLISIS

APLICADO A LOS CUERPOS QUE MAS SE USAN EN FARMACIA Y EN LAS ARTES

POR EL DOCTOR

C. REMIGIO FRESENIUS

PROFESOR DE QUIMICA Y DE FISICA EN EL INSTITUTO AGRÍCOLA DE WIESBADEN, EX-PREPARADOR EN GEFE DEL LABORATORIO DE GIESSEN.

TRADUCIDO DE LA SEGUNDA EDICION FRANCESA

QUE PUBLICÓ CON ARREGLO Á LA QUINTA ALEMANA EL DOCTOR F. SAUC PROFESOR DE LA ACADEMIA Y DEL GIMNASIO DE NEUCHATEL (SUIZA).

Por D. Ramon Ruiz.

Madrid—1858.

IMPRENTA A CARGO DE MANUEL A. GIL.

Estudios 9.

TRATADO
DE ANALISIS QUIMICA CUANTITATIVA.

INTRODUCCION.

Dejamos dicho en la primera parte de esta obra que la análisis química se divide en cualitativa y cuantitativa; de las que la primera tiene por objeto determinar la naturaleza de los cuerpos que se quieren conocer, y la segunda la cantidad de sus partes constituyentes. La análisis cualitativa nos conduce á la resolucion del problema de la constitucion de un cuerpo, enseñándonos á dar formas conocidas á sus elementos: al paso que la análisis cuantitativa nos proporciona el medio de dar á las partes constituyentes conocidas del cuerpo analizable una forma que nos permita deducir fácilmente conclusiones exactas y precisas: para cuyo fin se deberia reducir siempre á aquellas combinaciones cuyos elementos nos sean mejor conocidos. Estas formas ó combinaciones de los cuerpos aptos para la destinacion son; ó bien productos directos del cuerpo analizado, ó bien hijos de los tratamientos á que se ha sometido. En el primer caso basta pesar la sustancia hallada para saber directamente cuanta contenia el cuerpo en cuestion. En el segundo el cuerpo encontrado no espresa directamente la cantidad de sustancia existente en el que se ensaya, necesitando para averiguarlo valernos del cálculo. Nos esplicaremos. Si quisiéramos determinar la cantidad de mercurio contenido en el cloruro mercúrico, podriamos hacerlo ó bien precipitando por medio del cloruro estañoso el mercurio existente en la solucion del cloruro mercúrico, ó bien tratando esta solucion por el sólido hídrico y pesando el sulfuro mercúrico que se precipitase. Como 100 partes de cloruro mercúrico se componen de 74,08 de mercurio y 25,92 de cloro; si se precipitan con cuidado por el cloruro estañoso 100 partes de cloruro mercúrico, deben resultar 74,08 de mercurio metálico: miéntras que precipitando esta misma cantidad de cloruro mercúrico por el sulfido hídrico, resultarán 86,838, de sulfuro mercúrico. En el primer caso conseguimos dosificar directamente las 74,08 de mercurio metálico contenidas en el

cloruro, mientras que en el segundo será necesario llegar á este resultado por medio del sulfuro obtenido, haciendo la proporcion siguiente. Si 100 partes de sulfuro mercúrico representan 86,29 de mercurio, 85,838, ¿cuantas representarán? ó sea 100:86,29::85,838:x=74,08.

Debemos repetir aqui que las dos condiciones esenciales para el buen resultado analítico, son: dar á los cuerpos sobre que se opera una forma bajo la cual puedan pesarse con facilidad, y reducirlos á combinaciones cuya composicion conozcamos con toda precision.

Definida de este modo la análisis cuantitativa y su objeto, como tambien los medios de que se vale al intento, demos una ojeada sobre las circunstancias indispensables al analizador para que obtenga los resultados ventajosos que son de apetecer. Tres son las principales cualidades de que debe estar adornado á saber: 1.ª conocimientos bastantes, 2.ª suficiente destreza, y 3.ª por último, la mas escrupulosa exactitud, sobre todo.

En cuanto á los conocimientos, los mas esenciales son los de la química cualitativa y cuantitativa que debe haber estudiado bien. Es necesario tambien conocer perfectamente la aritmética para poder hacer todos los cálculos relativos á la análisis y calcular por medio de los equivalentes la composicion de los cuerpos mas complicados.

Y si los conocimientos son de la mayor utilidad para la análisis cuantitativa, la destreza del operador es un requisito casi indispensable para su buen éxito: destreza que es necesario adquirir por medio de la práctica y á que en vano se podria aspirar de otra manera.

Supuestos ya todos los conocimientos y la destreza necesaria para conducir bien una análisis; solo le resta al analizador una esquisita exactitud y una escrupulosidad tan concienzuda que prefiera repetir veinte veces el mismo trabajo para asegurarse del resultado, mas bien que contentarse con hacer uno solo insuficiente para formar la conviccion íntima de su verdad. Basta haberse ocupado ligeramente en la análisis cuantitativa para saber que á las veces llega uno á resultados de cuya verdad no está completamente satisfecho ó que sabe positivamente que no son exactos. Hay por ejemplo ocasiones en que pierde algo de la sustancia por haberse vertido, ó por efecto de una decrepitacion ó de otro accidente semejante; otras, sospecha haberse equivocado en los pesos, y por último puede suceder que despues de hacer dos análisis de la misma sustancia no esten conformes entre sí: y en todos estos casos se requiere la suficiente conciencia y perseverancia para repetir la análisis. Cuando el operador rehuye el trabajo y no sacrifica todo al amor de la verdad debe reputarse tan incapaz de hacer una buena análisis como si careciese de los conocimientos ó destreza necesarias al intento. Mientras no tenga en sí la suficiente confianza para llegar á la conviccion absoluta de la verdad de sus trabajos, debe ejercitarse en analizar para conseguir esta seguridad; pero guardandose de publicar ó de aplicar los resultados que obtenga, porque seria muy posible que en vez de hacer progresar á la ciencia se la hiciese retrogradar.

La análisis cuantitativa es aplicable á todos los cuerpos en general; nosotros, sin embargo, no trataremos aqui sino de los que se encuentran con mas frecuencia en la farmacia y en las artes. Puede decirse, haciendo abstraccion de la materia, que la análisis cuantitativa se subdivide en dos partes, segun que tiene por objeto reconocer las partes constituyentes de las mezclas, ó de las combinaciones

químicas; subdivision que aun cuando á primera vista parezca muy mal fundada, es sin embargo indispensable conservarla si se quiere tener una idea clara y terminante del valor de la análisis cuantitativa: siendo tanto mas necesario adoptarla cuanto que en estos dos casos el fin de la análisis no es el mismo, puesto que no se pueden emplear para los dos los mismos medios de comprobacion. La análisis de las combinaciones químicas bien definidas se hace segun todas las reglas de la ciencia, por que se practica por costumbre para contribuir á su adelantamiento: mientras que la análisis de las mezclas solo se aplica á las sustancias usuales en la industria, en medicina ó en la economía doméstica. Así es que cuando se analizan, por ejemplo, todas las sales formadas por un ácido, los números que resultan pueden contribuir á la solucion de una porcion de cuestiones interesantes sobre la constitucion de este ácido, su equivalente, su capacidad de saturacion, etc., ó en otros términos, se puede responder á una multitud de cuestiones del mayor interés para la teoría. El objeto es muy diferente cuando se analiza v. g. pólvora; aleaciones metálicas, medicamentos compuestos ó otras sustancias de igual naturaleza; en este último caso los resultados á que se llega, no tienen por lo comun interés alguno para la química teórica y solo pueden obtener utilidad en las artes ó en otros ramos de la ciencia. Para comprobar los resultados de la análisis en el primer caso se emplea la teoría atomística, en el segundo no cabe otra comprobacion que repetir la análisis.

Esta reflexionar sobre lo que acabamos de decir para poder formarse idea del inmenso valor de la análisis cuantitativa. La química no es una ciencia, sino desde que la análisis cuantitativa nos ha dado los medios necesarios para determinar y conocer las leyes segun las cuales se unen entre sí los elementos. La análisis cuantitativa es la base de la teoría atomística y el punto de partida de todas las sanas teorías de la constitucion íntima de los cuerpos. Es tan indispensable á la química teórica como á la aplicada, no pudiendo prescindir de ella ninguna de las dos. El mineralogista la pregunta sobre la naturaleza de los minerales y ella le suministra los medios de dividirlos y reconocerlos: el fisiólogo la usa diariamente: el agricultor por último saca de ella inapreciables ventajas. Su utilidad respecto de la medicina, la farmacia y las artes está tan bien demostrada que no insistiremos mas sobre ello.

Ya hemos visto que la teoría atomística se ha originado de la análisis cuantitativa y que esta última había hallado un medio de comprobacion tan precioso que no podemos considerar una análisis como exacta sino cuando satisface á todas las exigencias de esta teoría.

La análisis cuantitativa ha desarrollado un nuevo ramo de industria; necesitó vasijas de platina, de vidrio, de porcelana, etc, se las dieron, y se han llegado á ejecutar con tal perfeccion, que con su auxilio podemos dar á nuestras análisis una exactitud que no hubiéramos podido lograr sin el socorro de la industria.

Apesar de toda la perfeccion de los aparatos de que usa la análisis cuantitativa, todas sus operaciones tienen que ser largas y difíciles, y esto principalmente porque no se pueden separar al mismo tiempo muchas de las partes constituyentes del cuerpo que se analiza, ni se pueden conocer sino unas en pos de las otras. Por esta razon la primera virtud del analizador es una paciencia inalterable.

Solo con el tiempo y poco á poco es como se pueden adquirir en análisis cuantitativa seguridad y entera confianza en los resultados que se obtienen, pero si

bien los trabajos del analizador son largos y enojosos, en retorno se encuentra ampliamente recompensado, generalmente hablando, cuando logra los felices resultados objeto de sus esfuerzos.

Los cuerpos de que nos ocuparemos en esta parte de la análisis son:

I. Metaloides.

Oxígeno, hidrógeno, azufre, fósforo, cloro, yodo, bromo, fluor, azoe, boro, silicio y carbono.

II. Metales.

Potasio, sodio, bario, estroncio, calcio, aluminio, magnesio, manganeso, hierro, niquel, cobalto, cinc, cadmio, bismuto, estaño, cobre, plomo, plata, oro, platino, mercurio, cromo, antimonio y arsénico.

Antes de pasar á examinar especialmente cada uno de estos cuerpos es indispensable formarse una idea clara de los conocimientos que necesita este estudio y para conseguirlo, conviene examinar las bases sobre que se funda la division de esta obra.

Nosotros la hemos dividido en tres secciones, de las que la primera trata de la *análisis cuantitativa en general* y comprende dos subdivisiones destinadas á la *práctica* y al *cálculo* de las análisis: la segunda espone los *métodos especiales de análisis*; y la tercera presenta *ejemplos de análisis* escojidos con objeto de facilitar el estudio de la análisis cuantitativa y de dar á conocer al alumno las prácticas mas usadas en esta ciencia. Para mayor facilidad he aquí el cuadro del plan de la obra.

I. Generalidades.
- A. Práctica de la análisis.
  1. Preparaciones.
  2. Reactivos.
  3. Estados y combinaciones bajo los que se aislan los cuerpos, se separan y se determina su peso.
  4. Determinacion del peso de los cuerpos en combinacion simple.
  5. Separacion de los cuerpos.
  6. Análisis elemental orgánica.
- B. Cálculo de las análisis.

II. Especialidades.
1. Análisis de las aguas minerales.
2. Análisis de las cenizas de los seres orgánicos.
3. Análisis de los terrenos.
4. Análisis del aire atmosférico.

III. Ejemplos de analisis.

Apéndice.
1. Comprobacion de las análisis.
2. Tablas para el cálculo de las análisis.

PRIMERA PARTE.

GENERALIDADES.

Seccion primera. Práctica de la análisis.

CAPITULO PRIMERO.

DE LAS OPERACIONES.

§ 1.

Habiendo ya hablado en el tratado de *Análisis cualitativa* de la mayor parte de las operaciones usadas en la cuantitativa, solo haremos aquí mencion de las que son esclusivamente del dominio de esta última, señalando tambien las modificaciones que deben sufrir los procedimientos de análisis cualitativa para ser aplicables á la cuantitativa.

Con respecto á las operaciones que solo se usan en algunos casos escepcionales, las describiremos al tratar de los métodos de destilacion.

§ 2.

I. Determinacion de la cantidad.

En la análisis química se determina ordinariamente la cantidad de los cuerpos por el peso ó por la medida segun que se trata de líquidos ó de gases. La exactitud de los resultados depende tanto de la precision de esta operacion, como de la naturaleza de las combinaciones porque se hace pasar á los cuerpos: por lo tanto el analizador deberá poner todo su cuidado en ella. La importancia del objeto nos encontrará al entrar en los numerosos detalles que vamos á esponer.

§ 3.

I. Determinacion del peso.

Para conocer con precision el peso de los cuerpos, es preciso lo primero tener una escelente balanza y pesas muy exactas. Antes de tratar del modo de pesar describiremos los aparatos necesarios para hacerlo.

a. La balanza.

Aunque la teoría de la balanza pertenece á la física, creemos sin embargo del caso recordar aquí todos los puntos que conviene tener presentes cuando queremos cerciorarnos del valor de semejante instrumento, para evitar una multitud de errores, en que incurren casi siempre las personas que no tienen nocion alguna de los principios que deben seguirse en la construccion y uso de las balanzas.

Para que sea buena una balanza ha de ser *justa y sensible.*

§ 4.

La exactitud de la balanza depende de las siguientes condiciones:

α. *Es preciso que el punto de suspension ó de apoyo de la palanca esté mas alto que su centro de gravedad.*—Cuando el centro de gravedad coincide con el punto de apoyo de la palanca, todo el aparato se halla en equilibrio sobre este mismo punto de apoyo; de modo que colocando pesos iguales en ambos platillos de la balanza, conservará todas las posiciones posibles, pues que no hay fuerza que la obligue á recobrar la horizontal. En este caso la balanza no oscila, y por lo tanto no puede usarse.

Si el centro de gravedad está mas alto que el punto de apoyo es casi imposible hacer tomar á la balanza la posicion horizontal, pues que no la conserva sino cuando el centro de gravedad se halla perpendicularmente encima del punto de suspension. El menor peso, la menor sacudida que destruya este equilibrio hará caer de golpe la balanza á uno ú otro lado sin que pueda recobrar su posicion primitiva.

β. *Los puntos de suspension de los platillos de la balanza deben hallarse en el mismo plano que el de la palanca.*—Si estuviesen mas altos, el centro de gravedad de todo el sistema, que estaba al principio debajo del punto de suspension de la palanca, vendria á situarse sobre él segun que se fuesen cargando los platillos, de modo que llegaria un momento en que coincidiendo el centro de gravedad con el de suspension, dejaria de oscilar la balanza. Cargando aun mas los platillos subiria el centro de gravedad mas arriba del punto de apoyo y tendriamos lo que se llama *balanza loca.*

Por el contrario cuando el punto de suspension de los platillos está mas bajo que el de la palanca, el centro de gravedad de todo el sistema baja cada vez mas segun que se van cargando los platillos. De sus resultas el péndulo es mas largo; es necesaria por consiguiente una fuerza mucho mayor para que oscile con la misma intensidad que antes: en una palabra cuanto mas se carga la balanza se hace tanto mas insensible.

Pero cuando los tres cuchillos se hallan sobre el mismo plano es verdad que el centro de gravedad se aproxima tanto mas al punto de apoyo cuanto mas se cargan los platillos, pero no pueden encontrarse jamas completamente reunidos. En este caso no es posible que la balanza deje absolutamente de oscilar: antes por el contrario en vez de disminuir su sensibilidad se aumenta en términos que llegaria á ser escesiva si no estuviese compensada por otras fuerzas.

γ. *Es necesario que la palanca sea bastante fuerte para no doblarse cuando la balanza tiene toda la carga de que es susceptible.*—Si se encorvase, es claro que los cuchillos de suspension de los platillos vendrian á colocarse mas abajo del de la palanca, lo que haria la balanza *perezosa* por la razon que acabamos de esponer. Por consiguiente debe estar construida la palanca de modo que no haya peligro de este inconveniente, lo cual se consigue dandole la forma de un prisma triangular isósceles muy obtuso, ó bien de base rombal.

δ. *Los brazos de la palanca deben ser iguales, es decir que los puntos de suspension de los platillos deben distar igualmente del de la palanca.*—Cuando los brazos son desiguales sucede que poniendo pesos iguales en los platillos, en vez de equilibrarse la balanza cae hácia el lado del brazo mas largo.

§ 5.

La sensibilidad de las balanzas depende esencialmente de tres condiciones.

α. *Es necesario que el roce de los cuchillos sobre los planos en que descan-*

sea en todo lo mas ligero posible.—Para que así suceda, los cuchillos deben ser de buen acero. Los planos sobre que descansan pueden ser tambien de acero: sin embargo es mejor que sean de ágata, con especialidad el que sostiene el cuchillo central. Ocioso es decir que estos planos deben estar perfectamente horizontales. Para venir en conocimiento de la conveniencia de que los cuchillos de suspension de los platillos ejerzan el menor roce posible sobre sus sustentáculos, basta que recordemos los inconvenientes que presentarian si los platillos estuviesen fijos á la palanca por medio de barras inflexibles é movibles. Una balanza construida de esta manera no tendria absolutamente sensibilidad: porque aunque al cargar uno de los platillos efectivamente bajaria; como continuaria formando ángulo recto con la palanca, es claro que trasportaria su centro de gravedad, tanto mas, cuanto que segun fuese bajando se iria poniendo cada vez mas á la parte de adentro de la estremidad de la palanca, mientras que el platillo mas ligero subiria fuera de la otra estremidad, verificándose de este modo una balanza de brazos desiguales, cuyos inconvenientes ya hemos indicado. Cuanto mayor es el roce de los cuchillos de suspension de los platillos sobre sus sostenáculos, es menor la sensibilidad de la balanza.

3. *Es preciso que el centro de gravedad de la balanza, se halle lo mas proximo posible al punto de apoyo.* Sucede absolutamente lo mismo que cuando dos pesos iguales se suspenden de hilos de una misma longitud y se da á entrambos una impulsion de igual intensidad, en cuyo caso el que esta suspendido del hilo mas corto practica oscilaciones mucho mayores que el otro. Este ejemplo nos hace ver claramente que una balanza será tanto mas sensible cuanto mas corto sea el pendulo que forma, ó lo que es lo mismo cuanto mas cerca esté su centro de gravedad del punto de apoyo.

Hemos dicho antes que en una balanza cuyos tres cuchillos se hallen en el mismo plano, el centro de gravedad sube tanto mas, cuanto mas se cargan los platillos: por consiguiente, una buena balanza tendrá tanta mayor sensibilidad cuanto mas se cargue; pero como por otra parte el momento de peso hacia arriba del roce de los cuchillos, resulta que estas dos fuerzas se hallan en equilibrio, de tal modo, que la sensibilidad de la balanza puede decirse que no se altera.

4. *La palanca de la balanza debe ser lo mas ligera posible.* Por todo lo que dejamos dicho precedentemente, podrá fácilmente comprenderse la razon de que haya de ser la palanca lo mas ligera posible. En efecto, hemos visto que cuanto mayor es la carga de una balanza, tanto mas sensible es esta, si no hay otras causas que se opongan á ello, porque entonces el centro de gravedad se acerca al punto de apoyo: pero es claro que cuanto mas pesada sea la palanca, mayor accion ejercerá los pesos cargados en los platillos sobre el centro de gravedad de todo el sistema, que para aproximarse de un modo dado al punto de apoyo, exigirá una carga mucho mayor que la que necesitaria si la palanca fuese mas ligera. En este caso no se compensa el momento de roce, y por lo tanto la balanza es tanto menos sensible cuanto mayor es el peso de la palanca.

§ 6.

Pasemos ahora al modo de usar las balanzas, deteniéndonos antes ligeramente en examinar otras condiciones, que aunque menos importantes que las de que acabamos de tratar, son, sin embargo, necesarias para hacer de una balanza un instrumento perfecto, bajo todos aspectos.

1. Basta en general, para toda clase de análisis, una balanza que pueda sufrir 70 ú 80 gramos en cada platillo.

2. La balanza debe estar encerrada en una caja de cristales para que no se empolve. Esta caja debe ser espaciosa y conviene que sus paredes no esten muy proximas á los platillos. El cristal delantero deberá estar dividido en tres secciones verticales, de las que la del medio debe quedar cerrada y las dos laterales abrirse á derecha é izquierda á modo de puertas; cuya disposicion es mucho mejor que no cuando el cristal delantero es de una sola pieza que sube por correderas laterales, en cuyo caso se conmueve frecuentemente la balanza al abrirla, y la menor corriente de aire basta para alterar el equilibrio cuando no está cerrada.

3. Es de la mayor importancia que las balanzas tengan un escelente *seguro* dispuesto de manera que cuando no se use de ellas ó mientras se colocan pesos sobre los platillos quede el instrumento enteramente inmovil. El mas generalmente usado consiste en una horquilla que levantando la barra deja el cuchillo central en el aire sobre el plano en que se apoya y solo quedan en libertad los platillos. En otras balanzas, por el contrario, los platillos son los que se levantan y el cuchillo central permanece libre en su plano. El mejor sistema de seguro, es el que levanta los tres cuchillos y fija solidamente los platillos. Es preciso en cuanto sea posible, poder poner en el seguro la balanza sin abrir su caja.

4. La balanza debe llevar en el centro de la palanca una aguja que índique la amplitud de las oscilaciones sobre una escala graduada en un segmento de círculo fijo en el pie de la columna que sostiene la balanza y no, como se ve frecuentemente, en uno de los estremos de la palanca.

5. Es menester que la balanza lleve á lo largo de la columna una aplomada ó dos pequeños niveles de agua en su base para que se puedan poner los tres cuchillos perfectamente horizontales, lo cual se consigue subiendo ó bajando las tres roscas que sirven de pie á la caja de todas las balanzas.

6. Se gana mucho tiempo cuando la palanca lleva una division decimal que permite pesar facilmente los miligramos, colgándole ganchitos del peso de un centígramo que representan tantos mas miligramos, cuanto mas próximos á las estremidades de la palanca se los coloque.

7. Es enteramente indispensable que tenga la balanza encima del punto medio de la palanca un tornillo para arreglar el centro de gravedad; é igualmente otro tornillo á cada estremo para restablecer el equilibrio entre sus brazos cuando se altere.

§ 7.

Para saber hasta que punto es justa y sensible una balanza se deben hacer con ella las siguientes pruebas.

1. En el caso en que los platillos de la balanza no esten en perfecto equilibrio se consigue ponerlos cargando el mas ligero con pedacitos de hoja de estaño. Hecho esto, es preciso que colocado sobre uno de los platillos un miligramo, baje de un modo muy sensible. Las buenas balanzas químicas indican con precision un diez miligramo.

2. Se cargan los dos platillos con el *maximum* de peso que puedan sostener, se los pone bien en equilibrio y colocando un miligramo en uno de ellos deberá

la balanza descender de este lado, casi tanto como en el caso anterior, aunque la mayor parte de las veces lo verifica algo menos.

3. Si fuese necesario, se pone la balanza en equilibrio colocando sobre uno de los platillos un peso conveniente que se deja en él mientras dure la esperiencia, en seguida se cargan los dos platillos con un peso igual, por ejemplo, 50 gramos, y despues se vuelve á poner la balanza en equilibrio si fuese necesario por medio de pesas pequeñas, entonces se pasan las pesas del platillo derecho al izquierdo y viceversa, y si los brazos de la balanza son perfectamente iguales, no debe advertirse la menor diferencia.

4. Cuando está la balanza en equilibrio, se la pone en el seguro de pronto, despues se la deja de nuevo oscilar hasta que se fije, cuya operacion se repite varias veces. Si la balanza es buena, quedará en equilibrio y su índice señalará siempre el 0 de la escala. Las balanzas que tienen á cada estremo de la palanca cuchillos para suspender los platillos, de modo que les permiten mucho juego, no conservan bien su equilibrio cuando se prueban de esta manera. Es pues claro, que este defecto puede encontrarse en cierta clase de balanzas.

Para que una balanza sea aceptable, es menester que llene bien la primera, segunda y última circunstancia; puede haber alguna pequeña desigualdad entre sus brazos, con tal que perjudique mucho, pues que se pueden corregir las faltas que podrian originarse de este vicio de construccion, usando con ciertas precauciones.

§ 6.

b. De las pesas.

La unidad que sirve de base para pesar, es indiferente, sin embargo, el sistema métrico ofrece tanta comodidad para los cálculos, que la mayor parte de los químicos han adoptado el gramo para unidad.

Hablando en general, no es tan indiferente que el gramo, sus divisiones y sus multiplos tengan precisamente el mismo peso que en el sistema métrico normal, pero es por el contrario de todo punto indispensable que dichas pesas correspondan perfectamente entre sí, es decir, que el miligramo sea exactamente la milésima parte del gramo ampliado, el centígramo la centésima, la pesa de cinco gramos cinco veces mas pesada que el gramo, etc.

Antes de pasar á examinar la exactitud en las pesas tomada en este sentido, permítasenos hacer algunas consideraciones secundarias relativas á las pesas que se usan en química.

1. En la mayor parte de casos se emplea un juego de pesas desde el miligramo hasta la pieza de 50 gramos.

2. Estas pesas deben estar dentro de un estuche cerrado herméticamente. Conviene que cada una ocupe un sitio separado, forrado de terciopelo para que con el roce no se desgaste.

3. La figura mas apropósito que debe darse á las pesas es la adoptada por los ingenieros de Berlin Oertling, Kniaar y otros. Las pesas mayores son unos cilindros con una especie de boton encima para agarrarlas: las menores de un gramo son cuadradas, con uno de los ángulos encorvado hácia arriba para poderlas coger con facilidad. Se hacen de una clase de platino no muy delgada, y las ranuras á lados del estuche en que se colocan deben ser bastante holgadas

para que el sacarlas no ofrezcan resistencia y se deformen. Todas las pesas menos la de un miligramo, por razon de su pequeñez, deben tener marcado con toda claridad su valor.

4. En cuanto á la sustancia de que deben construirse, la mas conveniente para las normales, es sin contradiccion el cristal de roca por su inalterabilidad. Pero para las pesas comunes no es aplicable esta materia por lo muy costosa y porque no se les podria dar una forma cómoda para manejarlas.

Si las pesas de platino no fuesen tan caras se deberian construir todas de este metal por lo inalterable. Pero por lo general, las mayores hasta el gramo inclusive se hacen de laton; y solo las fracciones del gramo suelen ser de platino.

Las pesas deben resguardarse con el mayor cuidado de los vapores ácidos para que conserven su peso primitivo. No se crea por esto, sin embargo, que las pesas de laton ya no sirven cuando se óxidan ligeramente como sucede siempre con el tiempo: pues la ligera capa de óxido que las cubre es tan insignificante, que las pesas conservan con cortísima diferencia su peso. Siempre que sea posible será conveniente dorarlas al galvanismo antes de aprobarlas definitivamente.

Sucede muchas veces que se ofrece dificultad para ensayar si dos pesos concuerdan bien entre sí, por lo cual no creemos que será inútil indicar el modo de hacerlo para tener seguridad de haber operado bien.

Se pone en uno de los platillos de una balanza muy sensible un gramo, y en el otro para hacer equilibrio pedazos de laton ó de hoja de estaño, y no de madera ó de papel porque atraen la humedad del aire. En seguida se quita la pesa de un gramo que se reemplaza por otras del mismo valor, despues por un gramo compuesto de las fracciones del gramo observando cada vez si la balanza queda bien en equilibrio ó si se desvia, cuyo grado de desviacion se observa con cuidado. Se ve si la pieza de dos gramos pesa tanto como dos piezas de un gramo, si la de cinco gramos pesa tanto como dos piezas de dos gramos y una de un gramo; si la de diez pesa lo mismo que las de cinco gramos, dos de dos gramos y la de un gramo reunidas, y asi de las demas.

Las pesas son buenas y pueden servir cuando ensayadas con una balanza muy sensible, la diferencia existente entre las fracciones del gramo no asciende á mas de un diez miligramo; y la que existe entre los multiplos del gramo no escede de uno á dos diez miligramos. Cuando se quieren tener pesas de una absoluta precision, es preciso comprobarlas uno mismo, porque nunca se encuentran tales en casa de los mas hábiles mecánicos, y deben siempre ensayarse antes de usar de ellas aun cuando estemos seguros generalmente de su perfeccion por la reputacion del fabricante. La esperiencia nos ha hecho conocer que ni de los talleres de los mas célebres mecánicos dejan de salir muchas veces pesas poco justas y aun enteramente falsas.

Es menester no dejar de adquirir buenas pesas aunque parezca su precio por lo comun muy alto, porque siendo tales nunca se pagan demasiado caras, mientras que las malas siempre lo son mucho, puesto que no puede usarse de ellas.

§ 9.

c. Del modo de pesar.

No trataremos aqui mas que de los modos de pesar en general, porque des-

cuales hemos de hablar de las modificaciones que se han introducido para que sean aplicables á cuerpos de diferente naturaleza.

Dos métodos pueden seguirse para determinar el peso de un cuerpo; uno que llamaremos *peso directo* y otro *peso por sustitucion*.

El peso directo, consiste en poner sobre uno de los platillos de la balanza la sustancia que se quiere pesar y en el otro pesas hasta hacer equilibrio; pero es preciso tomar para esto muchas precauciones.

Cuando un mismo peso de la misma longitud los dos brazos de la palanca y los platillos perfectamente iguales, es enteramente indiferente colocar la sustancia que se quiere pesar en el platillo izquierdo ó en el derecho. Pero si falta una ó otra de estas dos condiciones, es menester pesar la sustancia, así como las pesas que se ponen de ella, siempre en el mismo lado, para no esponerse á errores.

Si por ejemplo, se quiere pesar un gramo de una sustancia, que nos proponemos dividir despues en dos porciones, es claro que la balanza estará en equilibrio en el momento de hacer el peso; pero si suponemos que los brazos de la palanca fuesen desiguales, teniendo uno noventa y nueve milímetros de largo y el otro ciento, veamos lo que sucederia estando despues de haber puesto sobre el primero de los platillos, el izquierdo, una pesa de un gramo se equilibrase la balanza colocando en el derecho la suficiente cantidad de la materia que se examinaba. Es facil saber que las pesas colocadas en los dos estremos de una palanca, solo pueden hallarse en equilibrio cuando son iguales entre sí los productos de sus masas multiplicadas por la distancia á que se hallan del punto de apoyo. Por consiguiente, en el platillo derecho no hay en realidad mas 0,99 gr. de sustancia, pues que 100:99::1:0,99. Si entonces se quiere tomar la mitad de la materia que existe en la balanza y se ponen 0,5 gr. en el platillo izquierdo, quitando del platillo derecho la suficiente cantidad de sustancia para equilibrar la balanza, no quedarán en este mas que 0,495 gr. Es decir que con semejantes balanzas podemos conseguir nuestro objeto, en el sentido de que todos los pesos que con ellas se hagan guardarán entre sí una perfecta relacion, que es por lo comun todo lo que necesitamos para nuestros trabajos de laboratorio, en los que rara vez es indispensable tener pesas de idéntico valor que las pesas normales.

Pero si en cambio, para obtener la mitad del peso de la sustancia en cuestion se ponen en el platillo derecho una pesa de 0,5 gr. y se hiciese equilibrio poniendo en el izquierdo la cantidad de los 0,99 gr. de sustancia empleada, seria menester emplear 0,505 para conseguirlo, porque 99:100::0,500:0,505, de modo que habria un notable error pues que 0,505—0,495=0,010 gr., es decir, que la equivocacion consistiria en 0,01 gr.

Cuando una balanza tiene sus brazos de igual longitud, pero no queda en perfecto equilibrio, no se debe emplear pesar bien con ella sino colocando las sustancias cuyo peso se quiere averiguar en vasijas que se tarán primero (v. § 10,4). Es claro que se debe tener el mayor cuidado de no mudar las pesas de un platillo al otro, y debemos asegurarnos de que la diferencia existente entre el peso de los dos platillos al principio de la esperiencia, no varia en todo el tiempo que esta dura.

De las pruebas que acabamos de examinar pueden deducirse dos consecuencias

1. Conviene acostumbrarse á poner siempre en el mismo platillo las sustancias que se han de pesar.

2. Cuando tengamos una balanza para nuestro uso esclusivo, no es necesario equilibrarla antes de servirse de ella, pues que sabemos que la relacion existente entre los pesos de los platillos no cambia. Por el contrario, cuando muchas personas usan de la misma balanza, es indispensable ponerla en equilibrio cada vez que se quiere usar, sino queremos esponernos á cometer graves errores.

El método de las *dobles pesadas ó peso por sustitucion*, da resultados no solamente esactos entre sí, sino tambien absolutamente verdaderos, esté ó no la balanza en equilibrio y sean ó no sus brazos de la misma longitud.

Este método consiste en poner en uno de los platillos la sustancia que se quiere pesar dentro de una vasija cualquiera, un crisol por ejemplo, y equilibrar la balanza echando granalla en el otro platillo, despues se quita el crisol y en su lugar se ponen las pesas necesarias para equilibrar la tara que hay en el otro platillo, cuyas pesas es claro que representarán el peso real del cuerpo de que se trata. Este método es el que debe seguirse siempre que se quieren pesos *absolutamente* justos, como son los pesos atómicos y otros de esta naturaleza. Para abreviarle en lo posible conviene tener una coleccion de taras para el platillo izquierdo, cuyo valor relativo al derecho se conozca de antemano perfectamente. Entonces se toma una de estas taras mas pesada que la sustancia que se quiere pesar á la cual se añaden las suficientes pesas para equilibrarla, y restando en seguida el valor de estas pesas del de la tara se llega á conocer directamente y con solo una operacion, el peso absoluto de la sustancia en cuestion.

§. 10.

Para pesar con esactitud es necesario observar estrictamente las siguientes reglas:

1. Conviene para la mayor rapidez no echar en la balanza pesas grandes ó pequeñas sin órden alguno, sino que es menester proceder sistemáticamente pasando de las pesas mas grandes á las mas pequeñas, de modo que el peso que se busca se encuentre cada vez mas circunscrito. Supongamos, por ejemplo, que tratamos de un crisol cuyo peso es de 6,627 gr.; para pesarle pondremos en el otro platillo una pesa de 10 gr., vemos que es mucho, la sustituiremos con la inmediata de 5 gr. la cual es demasiado pequeña, añadiremos pues la de 2 gr. y ya habrá esceso, por lo que la cambiaremos con la de 1 gramo y entonces faltará. Tomaremos en seguida las fracciones del gramo, de las que la mayor es la de 0,5 ó sea 5 decígramos, la cual será aun poco, pongamos pues, en vez de ella la de 0,7 y ya resultará mucho. Como 0,6 es aun poco, pasaremos á los centígramos, cuya pesa de 0,05 todavia es mucho, como igualmente la de 0,03 gr.; pero la de 0,02 ya será poco; iremos pues á los miligramos y veremos que 0,005 gr. es todavia poco, pero que la pesa de 0,007 gr. es la que completa justamente el peso del crisol que es de 6,627. Hemos puesto este complicado ejemplo para hacer notar del mejor modo posible el principio que nos proponiamos desenvolver y por medio del cual se puede pesar seguramente con doble prontitud que los que ejecutan esta operacion á arbitrio y sin seguir método alguno. Cuando la balanza no es demasiado lenta se puede de este modo hacer un peso hasta cerca de un diez miligramo en pocos minutos.

2. Para pesar los miligramos y sus fracciones es mucho mas seguro y fácil sustituir á las pesas de este valor pequeños ganchitos de un centígramo de peso que se colocan encima ó entre las señales hechas con este objeto en la palanca de la balanza donde está marcado el valor del peso que representan.

3. Es preciso no cambiar nada en las básculas antes de haberlas puesto en el seguro. Si se quita algo ó se pone encima de los platillos sin tomar esta precaucion no tarda en inutilizarse el instrumento.

4. No se deben colocar unas las materias que se pesan directamente sobre los platillos de la balanza, sinó en vasijas apropósito de platino, plata, vidrio ó cartón por ej. y jamas sobre papeles á cartas porque atraen continuamente la humedad del aire y aumentan por consiguiente el peso de la sustancia.

Generalmente se acostumbra á pesar primero la vasija, y despues esta con la sustancia cuyo peso se desea averiguar: restando de este peso el anterior la diferencia será el peso de la sustancia. Sucede frecuentemente especialmente cuando se han de pesar muchas porciones de la misma sustancia que se pesan primero ambas la vasija y la sustancia, de la que se separa la cantidad que se quiere. Volviendo despues á pesar el todo, la diferencia de ambos indica la cantidad de materia empleada.

5. Los cuerpos que atraen fácilmente la humedad atmosférica deben pesarse en vasijas cerradas, tales como crisoles con su tapadera, ó tubos perfectamente tapados á cada dos vidrios de reloj. Los cuerpos líquidos se pesan en frascos de vidrio con tapon de lo mismo.

6. No se deben pesar nunca los cuerpos calientes, porque aparecen mas ligeros lo cual se explica por dos razones: la primera es que todos los cuerpos contienen en su superficie una cantidad de aire y de vapor de agua dependiente tanto del estado higrométrico del aire como de la temperatura del cuerpo que se pesa. Por esta razon si se pesa un crisol cuando está frio, y despues caliente do con la sustancia cuyo peso se quiere determinar, se obtiene para la sustancia que se analiza un peso mucho menor que lo que es en realidad porque se resta del peso total un número muy grande por el peso del crisol que es mucho menor en caliente que en frio.

La segunda causa es que calentando el aire al contacto de los cuerpos calientes, se hace mas ligero y se eleva y por consecuencia de este movimiento el aire frio se precipita en el vacio que produce y ocasiona una corriente que levantando el platillo de la balanza le hace parecer mas ligero que lo que efectivamente es.

7. Supongamos que se hayan suspendido de los extremos de la palanca de una balanza, con alambres muy finos, en un lado una masa de platino de 10 gr. y en el otro otra masa de vidrio del mismo peso de modo que queden perfectamente en equilibrio. Si estando en el aire se sumergen en agua estas dos masas ya no quedarán en equilibrio porque no desalojarán misma cantidad de agua, será pues el peso del agua desalojada lo que hace variar la balanza. Reflexionando sobre este fenómeno es fácil comprender que todos los pesos que hacemos en el aire atmosférico tienen un defecto análogo al que acabamos de indicar respecto de los que se hicieran dentro del agua, puesto que el volúmen de las sustancias que se pesan que le decimos que pesan es perfectamente igual al de los pesos que emplearnos. Esta falta es sin embargo tan pequeña á causa de la gran diferencia

que hay entre el peso específico del aire y el de los sólidos que puede despreciarse en la mayor parte de las análisis ordinarias, y no se tiene en cuenta este motivo de error sino en las investigaciones analíticas que deben ser perfectamente verdaderas. En tal caso se añade al peso del cuerpo y al de las pesas el de la masa de aire que desalojan, por cuyo medio puede hallarse facilmente el peso absoluto de los dos cuerpos entre sí.

§ 11.

II. Determinacion del volumen.

En los laboratorios casi no se miden mas que los cuerpos gaseosos; rara vez los líquidos. En general puede admitirse que los resultados que nos dan las medidas estan muy lejos de ser tan exactos como los del peso, por cuya razon se procura en lo posible pesar todos los cuerpos. Asi es que no nos ocuparemos mas que de la determinacion del volúmen de los gases, para los cuales es indispensable; y solamente diremos algunas palabras sobre el modo de medir los líquidos. La exactitud de la medida depende primero de las vasijas en que se mide y despues del modo de medir.

a. De las medidas.

Para determinar el volúmen de los gases, se emplean tubos resistentes de vidrio graduados y de diversos calibres, cerrados por una estremidad en semiesfera y por el otro estremo abiertos y con los bordes esmerilados. Para poder medir todos los gases de que hemos de tratar, basta tener los siguientes utensilios.

1. Una campana de vidrio de la capacidad de 150 á 250 centímetros cúbicos, y de 4 á 5 centímetros poco mas ó menos de diámetro interior. Estas campanas estan divididas en espacios iguales, cada uno de los cuales que representa un grado equivale á 2 centímetros cúbicos.

2. Cinco ó seis tubos de vidrio de una capacidad de 30 á 40 centímetros cúbicos, y cuyo diámetro interior sea de 1,5 ó 2 centímetros proximamente, divididos en milímetros cúbicos, de modo que cada uno de los grados de su escala represente dos milímetros cúbicos.

Las paredes de estos tubos deben ser bastante gruesas para que no se quiebren facilmente, especialmente cuando se echa en ellos mercurio. El grueso de las paredes de las campanas de que antes hemos hablado deberá ser de 5 milímetros y el de las paredes de los tubos 2 á 3 milímetros.

Los instrumentos empleados para medir deben graduarse, antes de todo, con la mayor exactitud porque sino no se obtienen resultados verdaderos.

No nos detendremos á esplicar de que modo puede uno mismo graduar estos instrumentos. Los detalles de esta operacion se hallarán en el escelente tratado de química de M. Berzelius, asi como tambien en las manipulaciones químicas de M. Faraday.

Antes de usar los tubos y campanas graduadas, que se encuentran en casa de todos los mecánicos se debe mirar si estos instrumentos estan bien hechos. Para que puedan aceptarse es preciso:

1. Que los grados del mismo tubo tengan todos la misma capacidad.

2. Que los grados de los diferentes tubos y campanas que se usen tengan la misma capacidad ó un valor exactamente correspondiente.

a. Que los volúmenes representados por estos grados sean del mismo orden que las pesas que se emplean, á fin de facilitar los cálculos.

Para cerciorarse de que están cumplidas estas tres condiciones, se procede del modo siguiente:

a. Se fija en una balanza de suficiente resistencia el tubo que se va á ensayar, y se pesa. Entonces se echa en este tubo mercurio, ó agua si fuese con compañ, hasta cierto grado: supongamos, por ejemplo, hasta la décima parte del volúmen del instrumento. Mas adelante diremos las precauciones que deben tomarse para poder leer estos grados sin exponerse á cometer errores. Hecho esto, se determina el peso del mercurio echado en el tubo equilibrándole con pesas en el otro platillo: en seguida se echa una nueva cantidad de mercurio que se pesa del mismo modo, después de haber observado con cuidado el número de grados que ocupa, y se prosigue así hasta que el tubo se llene. En el caso en que correspondan entre sí los grados del instrumento, es claro que deben encontrarse lo mismo números con los diferentes pesos parciales hechos antes de que el tubo esté completamente lleno: debemos decir, sin embargo, que no puede darse una precisión tan grande de pruebas de esta naturaleza como la que resulta del peso, porque es imposible leer sin error los grados de estos instrumentos, error que por pequeño que sea, es siempre muy sensible.

b. Se miden sucesivamente en uno de los pequeños tubos graduados diferentes cantidades de mercurio, que se echan después en los demás tubos y comprueban hasta llenarlos, para ver si ocupan el mismo número de grados en todo su extensión.

Si los instrumentos quedan puestos en estas dos pruebas, pueden emplearse para todos los análisis en que no se trata mas que de determinar el volúmen relativo de los diferentes gases. Pero cuando se quieren usar estos tubos para análisis en que se trata de determinar el peso de un gas, por el volúmen que ocupa, es preciso hacerlo con ellos una tercera prueba. Para esto se llena el tubo hasta un último grado con agua destilada á + 4.° C cuyo peso se determina según hemos dicho en *a*.

Para que estén en relación las divisiones del tubo que se ensaya, con las pesas, es preciso que el número de centímetros cúbicos de agua destilada á + 4.° C que contenga represente número de gramos. Si no sucediera así, lo cual puede suceder de estar el tubo mal calibrado, ó de que las pesas no sean buenas, se debe en todos los casos anotar esta diferencia con el mayor cuidado, para poder tenerla en cuenta, cuando se miden los gases, y referir su volúmen á la unidad natural. Si, por ejemplo, se halla que 99 CC. del tubo que se ensaya, pesan llenos de agua á + 4.° C 100 gr., es claro que 99 divisiones de este tubo corresponden á 100 C. de una buena graduación; por consiguiente será preciso multiplicar todos los centímetros cúbicos de gas que se hayan medido con este instrumento por $\frac{100}{99} = 1{,}0101$, antes de calcular el peso del gas por su volúmen.

Si los instrumentos han parecido buenos en los ensayos *a* y *b*, basta referir á números que se han hallado de 10 en 10, á peso, para saber si puede ó no hacerse uso de ellos: pero si por el contrario se les ve que las graduaciones tienen el mismo valor para sí, es absolutamente indispensable, para poder utilizar estos tubos en investigaciones exactas, tener una tabla de reducción de cu-

da uno de estos grados á fin de poder calcular el peso del gas correspondiente á cada una de estas falsas divisiones.

§ 12.

Del modo de medir ó aforar.

Cuando se quiere medir un gas deben tenerse en cuenta tres cosas.

1. La lectura de los grados.
2. La temperatura del gas.
3. La presion á que esta sometido.

Si recordamos que el volúmen de los gases cambia considerablemente con la presion y temperatura á que estan sometidos, facilmonte se comprenderá toda la importancia de estos dos últimos puntos.

1. Cuando se echa mercurio en un tubo, se observa que su superficie en reposo no es plana sino mas bien convexa, por la gran cohesion que tiene este metal. El agua por el contrario, forma una superficie cóncava, porque se adhiere á las paredes de las vasijas subiendo sobre su nivel. De aqui procede el que sea tan difícil en estos dos casos leer las divisiones de los tubos graduados.

Para no cometer error, es preciso poner el tubo enteramente vertical y hacer de modo que en la visual pase por el mismo plano que la superficie del líquido. Estas dos circunstancias son faciles de llenar cuando se tienen tubos con dos escalas opuestas. Los tubos graduados solo por un lado pueden hasta cierto punto servir como si lo estuviesen por los dos, atando con solidez al lado opuesto de la escala un espejo que reflecte bien los grados. Para saber si el tubo está en posicion vertical se debe uno colocar enfrente de una puerta ó ventana bien horizontal y mirar por encima del líquido enfilando esactamente su superficie con la linea del alto de la ventana.

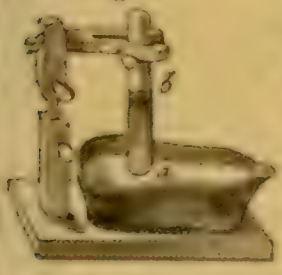
Cuando estas medidas se toman sobre la superficie del agua se considera como verdadera superficie el punto medio de la zona oscura que forma el agua que sube por las paredes del tubo: cuando se toman sobre el mercurio la verdadera superficie del líquido está en medio del disco convexo que forma el metal.

2. La temperatura de los gases que se miden se aprecia sumergiendolos en un líquido de temperatura conocida todo el tiempo que necesiten para equilibrarse con ella. Cuando los baños ó cubas en que se opera permiten introducir enteramente en ellos los vasos graduados, es facil dar por este medio á los gases que contienen, la misma temperatura que tiene el líquido. Pero cuando no son aquellos bastante grandes se meten los tubos todo lo que se pueda, y se dejan casi dentro bastante tiempo para que el gas, el fluido sobre que se halla y el aire circundante se pongan á una misma temperatura. Entonces es cuando se pueden leer los grados en el tubo sin error. Es menester procurar que una vez conducido el gas hasta cierta temperatura conocida, no se dilate mas, durante todo el tiempo que se mide, por cuya razon no deben medirse los gases al sol ni próximos á cuerpos que esten calientes, como v. g. á la inmediacion de una estufa, ni tampoco sumergir el tubo con el líquido teniendole con toda la mano, sino que debe hacerse con un solo dedo y mejor con un mango de madera ó marfil.

3. Cuando un gas está encerrado en un tubo, con un líquido que está al mismo en el anterior y esterior del tubo, no tiene que soportar mas que la presion

mosterica solamente, la cual es fácil conocer observando y anotando con cuidado la altura del barómetro en el momento de la observacion. Pero en el caso en que el líquido esté en el interior del tubo á mayor altura que en el baño, está sometido el gas á una presion inferior, y cuando por el contrario esté mas bajo que el nivel del líquido esterior, sufre una presion mayor que la de la atmósfera. Esta última causa de error puede evitarse siempre subiendo el tubo hasta que el líquido que hay en él quede á igual altura que el del baño: en cuanto á la primera solo puede evitarse cuando el baño es bastante profundo para poder sumergir el tubo hasta que el líquido quede al mismo nivel. Si el líquido de que se trata es agua, es claro que sin dificultad puede siempre establecerse el equilibrio; lo mismo sucede lo mismo cuando es mercurio, especialmente si los tubos son muy largos.

Fig. 1.ª



En este último caso, el gas sufre la presion atmosférica, pero disminuida por la que ejerce una columna de mercurio de la longitud a b: de modo que puede calcularse la presion á que está sometido restando del grado indicado por el barómetro la altura de la columna a b que se debe medir lo mas exactamente que sea posible; v. g. si el barómetro indica 70 centímetros, y la altura de la línea a b es de 9, tendremos que la presion que el gas sufre será de 70-9, es decir de 61 centímetros de mercurio. Aunque encima del mercurio haya agua, ó otro líquido, tal como la masa elástica, no se tiene generalmente en cuenta, y se mide como si no hubiese mas que mercurio, lo cual no es un gran inconveniente porque es muy débil la presion ejercida por una columna tan pequeña de agua: pero sin embargo siempre será mejor medir la altura de este líquido que se halla sobre el mercurio y reducirla por medio del cálculo á la altura á cero de mercurio, que deberá estarse tambien de la que ejerce la presion indicada por el barómetro.

Segun lo que anteriormente hemos dicho, se sigue que no pueden compararse entre sí los volúmenes de los gases, sino despues de reducidos á la misma temperatura y presion, por lo general se admite para presion la altura barométrica de 76ᶜᵐ m. y para la temperatura el 0° C. Al tratar de la análisis, diremos el modo de hacer estos cálculos y de pasar del volúmen del gas á su peso.

Algunas veces suelen tambien medirse los líquidos, especialmente en las gotas de química aplicada á las artes. Para esto se usan tubos y pipetas graduadas, cuando el líquido solo se ha de gastar gota á gota se emplea una compuesta graduada.

Pero estos aparatos no pueden usarse fácilmente para investigaciones delicadas y siempre se prefieren emplear las balanzas que ofrecen mayor precision.

Cuando solo se trata de medir muchas veces el mismo volúmen de un líquido, se usa de un frasco provisto de su tapon esmerilado y redondeado por su parte inferior, ó de una retorta de cuello estrecho en la que se hace una señal con una lima.

I. De los medios de preparar los cuerpos convenientemente para la análisis.

§ 13.

1. Division mecánica.

La primera condicion que, en general, debe tenerse presente para poder analizar los cuerpos es reducirlos á polvo impalpable. Esta operacion tiene por objeto

to aumentar infinitamente los puntos de contacto con el disolvente y disminuir en lo posible la fuerza de cohesion de la materia, haciendo de este modo que se disuelva mas rápidamente.

Segun la naturaleza de los cuerpos, es claro que varian los medios de trituracion, unas veces basta machacarlos ó remolerlos directamente, otras es preciso tamizarlos ó levigarlos para poderlos dividir cuanto sea posible.

Los instrumentos de que usamos para dividir los cuerpos son los morteros ó almireces: no debiendo nunca perder de vista que estos deben ser de una sustancia mas dura que la materia que se trata de pulverizar, á fin de que el polvo resultante no lleve consigo partículas de aquella. Partiendo de este principio se deduce que para la pulverizacion de las sales y en general de todas las sustancias poco resistentes podemos emplear los morteros de porcelana: para las mas duras y principalmente para la mayor parte de los minerales deberemos usar los de ágata, calcedonia ó sílice. Pero como estos morteros no son jamás de gran tamaño y no se puede machacar en ellos sino solamente remoler ciertas sustancias para reducirlas á polvo impalpable, es necesario molerlas antes gruesamente envolviéndolas entre papeles y golpeándolas sobre una plancha de hierro con un martillo de acero.

Fig. 2.ª

Cuando solo pódemos disponer de una pequeña porcion de materia y hay que evitar su pérdida se pulveriza primero en el mortero de acero, figura 2; *a b* y *c d* son las dos piezas que constituyen el mortero propiamente dicho, las cuales se separan fácilmente una de otra. Se coloca la sustancia que debemos pulverizar en la cavidad cilíndrica *e f* practicada en el centro de la pieza *c d*: un cilindro de acero *f g* que entra holgadamente en la cavidad *e f* hace veces de pilon. Para usarle se coloca sobre una base ó sustentáculo firme, y se golpea bien perpendicularmente sobre el pilon *f g* con un martillo hasta pulverizar el mineral tan finamente como se quiera.

Cuando se opera sobre minerales sumamente duros cuyas propiedades no se alteran por el fuego y que no ceden al agua ninguna de sus partes constituyentes, se les puede dar mayor friabilidad calentándolos hasta el rojo blanco y echándolos de repente en agua fria, cuya operacion se repite dos ó tres veces de seguido.

Los morteros de ágata no deben tener grietas ni mucho menos agugeritos por pequeños que sean. Pueden muy bien servir aunque tengan resquebrajaduras con tal que sean ligerísimas, porque entonces el único inconveniente que presentan es la mayor esposicion á romperse, pero no mas.

Los minerales insolubles en los ácidos y que requieren la via seca para su desagregacion deben levigarse despues de pulverizados si queremos estar seguros de su completa descomposicion. Con este objeto se añade un poco de agua al polvo y se remuele la masa pastosa en el mortero de ágata hasta que no se perciba crujido alguno. Esta operacion se hace con mucha mas rapidez sobre una mesa de ágata ó de pórfido con su moleta de lo mismo. Luego que el mineral tiene el grado de division que se desea, se echa en un vaso de precipitados (V. *química cualitativa*) valiéndose al efecto del frasco de surtidor, y se agita con mu

en agua destilada. Se deja en reposo por un minuto y despues se decanta el líquido turbio para separarle del precipitado que esta formado de las particulas mas gruesas del mineral. Se recoje este y se vuelve á levigar de nuevo, continuando de la misma manera hasta obtener suficiente cantidad de polvo para la análisis. El líquido decantado se deja en reposo para que se sedimenten las particulas finísimas que tenia en suspension, lo cual no se verifica hasta despues de algunas horas; se decanta entonces el agua clara, y se pone á secar el polvo en el mismo vaso de precipitados en que se halla.

Las sustancias que deben desagregarse por la via seca y que sean atacables por el agua requieren diverso tratamiento. Despues de pulverizarlas lo mas finamente que sea posible se tamizan metiéndolas en un saquito de tela fina y golpeándolas suavemente para que pasen por entre las mallas del tejido.

Si la sustancia en cuestion estuviese compuesta de diferentes partes constituyentes, seria muy desacertado emplear para hacer la análisis el polvo procedente de la primera levigacion ó tamizacion, porque contendria mayor cantidad proporcionalmente de las partes mas ligeras ó mas friables del mineral, que de las mas pesadas ó duras. Es preciso pues, en tal caso, reducir toda la sustancia á polvo impalpable y mezclarlo con el mayor cuidado antes de tomar de ella la cantidad que se necesite para la análisis, á fin de estar seguros de que representa exactamente la constitucion del mineral que se quiere analizar.

§ 14.

2. Desecacion.

Todos los cuerpos sometidos á la análisis cuantitativa, deben emplearse en un estado fácil de reproducir y perfectamente caracterizado, para poder siempre reducir á él tanto la sustancia que se analiza como cada una de sus partes constituyentes, despues de aisladas.

Hemos visto ya que antes de determinar el peso de las partes constituyentes de un cuerpo, es preciso conocer su naturaleza. Estas partes constituyentes esenciales van, por lo general, acompañadas de otra accidental que es una mayor ó menor cantidad de agua que las sustancias retienen entre sus particulas mecánicamente, ó que toman de la atmósfera y que condensan en su superficie. Es claro que mientras no se haya privado á la sustancia de esta cantidad de agua, que es muy variable, es imposible conocer exactamente el peso de un cuerpo. *Deberan pues desecarse todos los cuerpos sólidos antes de analizarlos.*

Puesto debajo en general, que de esta operacion depende la exactitud de los resultados; lo cual es tan cierto que la mayor parte de las diferencias que se hallan en los diversos análisis de un mismo cuerpo, no deben atribuirse mas que á haber desecado las partes constituyentes á diferentes grados de desecacion.

Muchos cuerpos contienen agua de cristalizacion, ó inherente á su misma composicion. En oposicion á estas dos especies de agua llamaremos *humedad* la que mecánicamente contienen encerrada entre sus particulas ó condensada en su superficie: y esta es el agua de que tratamos de privarlos por medio de la desecacion.

Tengamos, pues, bien presente que el objeto que nos proponemos al desecar un cuerpo, no es otro que el privarle de su humedad, pero de ninguna manera quitarle el agua ó los demás compuestos volátiles que forman parte de su compo-

sicion. Antes de desecar un cuerpo debemos conocer bien cuales son sus propiedades despues de seco: debemos saber si pierde su agua ó algun otro de sus principios solo al calor rojo, ó á 100° C, ó bien al aire seco, y aun simplemente espuesto al aire libre. Una vez conocidos estos datos es facil deducir de ellos el modo mas sencillo de desecar el cuerpo en cuestion.

c. Cuerpos que pierden su agua por su esposicion al simple contacto de la atmósfera.=Ej. sulfato sódico, carbonato sódico, etc.

Se reconocen fácilmente estos cuerpos en que por el contacto del aire se vuelven opacos, se eflorecen y acaban por transformarse enteramente en polvo blanco.

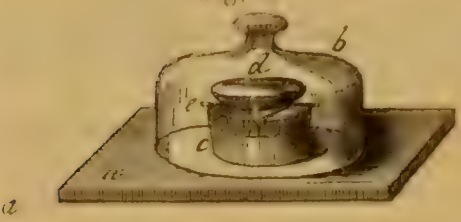
Los cuerpos de esta naturaleza presentan mayor dificultad que todos los demás para su desecacion. Para conseguirla se reduce á polvo sutil la sal y se envuelve entre papeles de estraza sometiéndola en seguida á una fuerte presion. Se remuda el papel, y se vuelve á operar de la misma manera que antes hasta que se vea que no atrae la humedad.

b. Cuerpos que no pierden agua al aire libre cuando no está absolutamente seco, pero que la abandonan en una atmósfera desecada artificialmente. Ej. sulfato magnésico, tartrato sódico potásico, etc.

Se remuelen los cuerpos de esta naturaleza y se pone á secar el polvo entre papeles de estraza prensándole como se ha dicho en *a*. Despues se estiende este polvo en capas delgadas entre papeles de estraza y se abandona por algun tiempo en un sitio seco y resguardado del polvo y de los rayos directos del sol.

c. Cuerpos que no sufren ninguna alteracion en el aire seco y que pierden su agua á 100° C.=Ej. tartrato cálcico, etc.

Fig. 3.



Se pulverizan finamente y se estiende el polvo en capas delgadas sobre vidrios de reloj, ó bien sobre una cápsula de fondo plano que se coloca en una atmósfera desecada por el ácido sulfúrico. Para esto empleamos los aparatos fig 3 ó fig. 4.

En la fig. 3, *a* es un plano de vidrio sin pulimento sobre el que se aplican exactamente los bordes, esmerilados y untados con sebo, de la campana *b*: *c* es un vaso lijeramente ensanchado por su boca lleno de ácido sulfúrico concentrado, sobre el cual se coloca la cápsula *d*, sostenida en el triángulo de alambre metálico *e*.

Fig. 4.

En la fig. 4, *a* es un vaso ancho para precipitados, de bordes esmerilados y lleno hasta su cuarta ó tercera parte de ácido sulfúrico concentrado: *b* es un vidrio deslustrado y untado de grasa para que pueda aplicarse con la mayor exactitud á los bordes del vaso *a*. En el centro de este vidrio hay una abertura que se cierra con el tapon *d*. La cápsula *c* en que se halla la sustancia que hay que desecar se coloca en el suspensorio de alambre *c*.

Se dejan los cuerpos para desecar al aire seco, hasta que dejen de perder de peso.

Las sustancias que se alteran con el oxígeno del aire deben desecarse en el vacio bajo la campana de una buena máquina neumática.

Las que en contacto del aire seco no abandonan agua, sino amoniaco, deben desecarse sobre cal viva espolvoreada con un poco de cloruro amónico, y por consiguiente en una atmósfera amoniacal perfectamente privada de agua.

d. Cuerpos que no sufren alteracion á los 100° C, y que se descomponen al calor rojo. Ej. bitartrato potásico, azúcar, etc.

Estas sustancias deben desecarse en un baño de agua bien solo ó bien ayudada de la accion de una corriente de aire seco, si retienen el agua con mucha tenacidad.

Fig. 5.

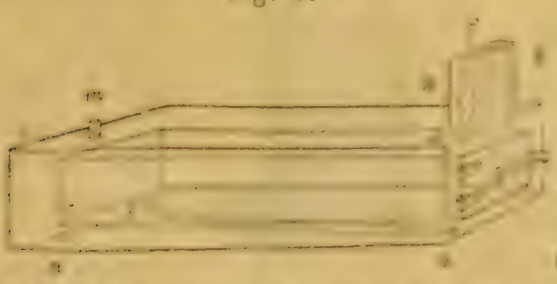
Frecuentemente tenemos necesidad de usar baños de aire ó de aceite para desecar los cuerpos que no pierden toda su agua á 100.° C. ó que solo lo verifican á esta temperatura con estremada lentitud. La fig. 5 representa el baño de agua mas generalmente usado y cuya idea debemos á M. Gay-Lussac. Este aparato se hace de palastro ó mejor de hoja de cobre soldado con laton para que pueda servir tambien de baño de aceite. La cavidad interior c está cerrada por cinco lados por la doble cubierta d e en la que no tiene comunicacion ninguna. Para poder renovar el aire están practicados en la pertenencia los agujeros g g. El espacio vacío que queda entre las dobles paredes del envase, se llena hasta su mitad de agua de lluvia ó de agua hervida, para impedir que el baño se incruste de materias minerales, lo cual infaliblemente sucederia si se usase agua de pozo. Hecho esto se tapa bien la abertura b, y en ella se pone un tapon atravesado por un largo tubo de vidrio abierto por sus dos estremidades, que sirve para condensar los vapores de agua haciendo que vuelvan á caer en el baño.

Si el baño de agua se destina á usarle con fuego de carbon se le dan 22 á 28 centímetros de ancho, desde d hasta c; pero cuando solamente ha de esponerse á la llama de alcool ó de aceite, bastan 14 ó 18.

Las sustancias que han de desecarse se colocan en la cavidad c en vidrios de reloj, y para pesarlas se debe tener cuidado de cubrirlas con otros que se adapten perfectamente á ellos, y al volverlos al baño de agua se coloca el vidrio que sirve de tapa debajo de su compañero para que no puedan confundirse unos con otros.

Cuando se desecan materias muy higroscópicas y se quiere pesarlas, se debe procurar que no atraigan la humedad del aire mientras se enfrian; para lo cual al sacarlas de la estufa se ponen entre vidrios de reloj que unan perfectamente, bajo una campana y encima de una vasija con ácido sulfúrico como en la fig. 3 hasta que se enfrien completamente.

Fig. 6.



Estas mismas precauciones se deben tener en todas las demas especies de desecacion, por lo tanto prescindiremos de ellas al ocuparnos de otros aparatos.

Para desecar por medio de una corriente de aire seco se emplean las estufas que vamos á describir.

La figura 6 representa un sistema por medio del cual la calefaccion del aire

produce la corriente de este fluido. *a b* es una caja de planchas de hierro ó de cobre batido en cuya parte interior está soldado un conducto bastante capaz *c d*, terminado por la chimenea *e f* que está colocada en el centro de una cubierta formada por la prolongacion de las paredes dobles *g h* del aparato. Esta cubierta está cerrada por su parte superior. En *i* se abre en el fondo del conducto, el tubo ascendente de *o* á *i*, que conduce al aparato el aire calentado al atravesar el doble fondo lleno de agua hirviendo: el conducto puede cerrarse herméticamente por una portezuela que juegue sobre dos correderas estrechas.

Cuando se quiere usar este baño se llena de agua hasta su mitad por la abertura *m* y se calienta hasta los 100° C. En *n* hay otra abertura tapada que sirve para vaciar el aparato. Las materias que se han de desecar se ponen en vidrios de reloj, colocados en las aberturas del cajon (fig. 7) que se introduce dentro del canal, en el que descansa sobre dos pequeños sustentáculos que hay debajo. Despues de cerrada la puerta de la cavidad *c d* y cuando empieza á hervir el agua, la cubierta *g h* se llena de vapor que calentando el aire contenido en la chimenea *e f* hace que se establezca una corriente de aire ascendente del esterior por *o i* hasta *e* y por último hasta *f*. Esta corriente de aire calentado que se renueva sin cesar deseca prontamente las sustancias y lanza fuera toda su humedad.

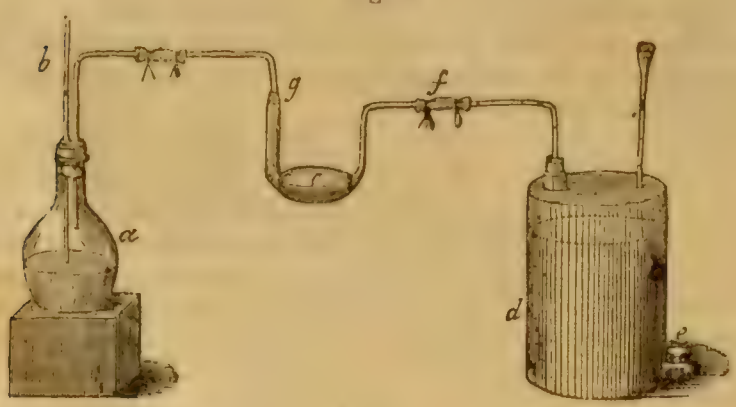
Fig. 7.

Para no desperdiciar nada del calor que se produce, se adaptan encima de la abertura *m* diversas piececitas dispuestas de modo que se puedan poner en ellas varias vasijas en las que será fácil evaporar asi una porcion de sustancias á un calor suave. Este aparato debe tener de 22 á 23 centímetros de largo por 11 de alto y de ancho. La altura del canal interior ha de ser de 3 centímetros y su anchura de 6.

La corriente de aire que atraviesa este aparato es producida por otra de agua; *a* es una redoma llena hasta su tercera parte de ácido sulfúrico concentrado; *c* un tubo grueso de vidrio ensanchado por su parte media, y cuyas dos estremidades estan encorvadas hácia arriba; *d* un reservatorio de palastro con su llave *e* y relacionado con todo el aparato del modo que demuestra la figura 8.

La figura 9 representa una cajita de palastro que tiene en los dos estremos *a* y *b* de la tapa dos aberturas suficientemente grandes para que puedan dar paso á los dos brazos ascendentes de tubo encorvado *c* de la fig. 8.

Fig. 8.



He aqui el modo de usar este aparato. Se introduce en el tubo *c* la sustancia que hay que desecar, por la abertura mas ancha; y se coloca este tubo en

la caja (fig. 9) que se llena de agua y donde se le sujeta con la tapa: se pone el aparato sobre un tres pies de hierro y se calienta con una lámpara de alcool. Despues de llenar de agua el vaso *d*, se pone el tubo *c* en comunicacion con la redoma *a*, por medio del tapon *g* y de un tubo de goma elástica y con el reservatorio *d* por medio del tubo de vidrio *f*. Abriendo entonces la llave *e* lo bastante para que empiece á correr el agua, entra el aire en el aparato bajando en el tubo *b*; pero como atraviesa el ácido sulfúrico, le cede su agua y llega perfectamente seco á la superficie de la sustancia que se quiere desecar y que se está calentando en el tubo *c*. Este tubo que ha debido pesarse con la sustancia antes de proceder á la desecacion se vuelve á pesar de cuando en cuando en ella hasta que se vea que no disminuye de peso.

Fig. 9.

Como la corriente de aire que atraviesa el aparato le enfria sin cesar de modo que impide que la materia que se desea llegue á los 100.° C., es bueno reemplazar el baño de agua pura con una solucion saturada de sal comun. Con este aparato y tomando todas estas precauciones se pueden desecar con la mayor rapidez toda clase de sustancias, esceptuando no obstante las que se funden ó conglomeran á 100.° C.

Fig. 10.

Hemos dicho anteriormente que hay una porcion de sustancias que no pierden completamente su humedad á 100.°, necesitando para ello 110°, 120.° y aun una temperatura mayor. A fin de conseguir un calor tan elevado se emplean los baños de aire y de aceite. En la fig. 10 presentamos el dibujo de un baño de aire muy sencillo. *a b* es una caja hecha de una fuerte lámina de cobre batido y soldada con laton. En la abertura *c* se adapta un tapon, por el que pasa un termómetro cuya bola llega al centro del aparato. *e* es un enrejado de alambre de cobre sobre el que se ponen los vidrios de reloj con las sustancias que hay que desecar. Una lamparilla de alcool ó de aceite basta para calentar esta estufa, la cual luego que ha adquirido la temperatura que se desea, se procura mantenerla constante graduando convenientemente la llama de la lámpara, lo que se consigue fácilmente con algunos ligeros tanteos.

Para impedir en lo posible que el aire circundante enfrie el aparato conviene cubrirle con un sobre todo de carton, abierto únicamente por delante.

La desecacion se acaba en el baño de aire (fig. 11) estableciendo una corriente de este fluido bien seco y haciendo en seguida el vacio.

a es una vasija fuerte de cobre batido, soldada con laton y que tiene dos aber-

turas en su parte superior: *b* un tubo de vidrio cerrado por una estremidad, en el que se coloca la sustancia que hay que desecar: *c* un termómetro; *d* un tubo

Fig. 11.

lleno de cloruro cálcico: *e* una bombilla de mano. Para usar este aparato se calienta primero el vaso *a* hasta el grado que se desea; se hace despues el vacio con la bomba *e*. Al cabo de algunos minutos se abre un poco la llave *f* para que dé paso al aire el cual se deseca al atravesar por el cloruro cálcico en el tubo *d*. Se hace otra vez el vacío, se vuelve á dejar entrar el aire y se continúa de la misma manera hasta que no se perciba el menor interior de humedad, en el interior del tubo *g*, al enfriarle con un poco de algodon cardado empapado en éter que se aplica todo al rededor.

Como baño de aceite se usa mas frecuentemente el aparato indicado en la fig. 5; sin embargo, podemos valernos con el mismo objeto del de la fig. 11 y tanto en uno como en otro caso, el aceite de que se ha de llenar el baño debe estar lo mas clarificado que sea posible.

c. Cuerpos que no sufren ninguna alteracion al calor rojo: Ej. sulfato barítico, cloruro sódico, etc.

Estas son las sustancias mas fáciles de desecar, bastando para ello colocarlas en crisoles de platino ó de porcelana sobre una lámpara de alcool hasta su completa desecacion.

III. Reglas generales de análisis cuantitativa.

Para poder dar un método analítico general es preciso limitar el número de los cuerpos á que se debe aplicar. El que vamos á esponer no comprende mas que la separacion y dosificacion de los metales, las de sus compuestos con los metaloides, y las de los ácidos y sales inorgánicas. Seria muy difícil establecer reglas generales de análisis para los demas compuestos, tales como los cloruros de azufre y de yodo, el sulfuro de fósforo, el yoduro de azoe y muchos otros semejantes. Sin embargo, se puede decir que casi siempre hay que transformar estos compuestos en ácidos y en bases, antes de proceder á la separacion y dosificacion de sus elementos.

Como hemos supuesto que se conocen las propiedades del cuerpo que se va á

analizar, pues que deben determinarse sus partes constituyentes por medio de un análisis cualitativa, es preciso antes de todo fijar el procedimiento analítico que se vá á seguir. La composicion de la sustancia decidirá si deben dosificarse directamente sus elementos, ó hacerlos entrar en nuevas combinaciones, y si se deberán destilar todas las partes constituyentes operando sobre una sola y misma porcion de materia, ó si es preferible hacerlo con cada una de ellas ó al menos con algunas en porciones separadas. Supongamos que en una mezcla de cloruro sódico y sulfato sódico solubles, se quiere saber la proporcion en que estan mezcladas estas dos sales. En tal caso, será inútil dosificar separadamente todas las partes constituyentes de la mezcla, puesto que basta conocer la cantidad de ácidos sulfúrico y clorídrico que existan en ella, para poder resolver con seguridad la cuestion. Ademas, una vez conocido el peso de los ácidos, puede comprobarse la exactitud del análisis efectuado por medio del cálculo sus equivalentes de sosa y de sodio para hallar exactamente el peso de la mezcla analizada. La menor diferencia entre el peso que resulte por el cálculo y el peso empleado basta para indicar que hay alguna falta en el análisis.

Estas dosificaciones pueden hacerse sobre una misma cantidad de sustancia, precipitando primero el ácido sulfúrico por medio del nitrato bárítico y despues el clorídrico por el nitrato argéntico, ó bien pueden dosificarse los dos ácidos sobre dos porciones diferentes de la materia. Si se tiene suficiente cantidad de sustancia y es bien homogénea, es mejor seguir el segundo procedimiento que es mas pronto, mas cómodo y seguro que el primero, en el que la determinacion del ácido sulfúrico exije lavados tan prolongados, que es preciso disolver el cloruro de bario en una cantidad de agua bastante grande para que sea difícil no perder algo de él.

Pasemos ahora á manifestar los detalles de las operaciones que se hacen en todas ó al menos en la mayor parte de las análisis.

§ 16.

8. Determinacion del peso de la sustancia.

La cantidad de materia que se somete á pulsos depende generalmente de la naturaleza de sus partes constituyentes, de modo que es casi imposible determinarlo en general ni aun muy aproximadamente. Para destilar el cloro que contiene la sal comun basta operar sobre medio gramo y aun menos: para analizar la mezcla de sulfato y de cloruro sódicos del § 15 bastaria un gramo. Por el contrario, para analizar las cenizas de los vegetales ó de los minerales compuestos, es preciso operar sobre tres ó cuatro gramos. Se puede pues, desde luego, dar por sentado que en la mayor parte de las análisis se debe actuar sobre uno, dos ó tres gramos de materia.

Cuanto mayor es la cantidad de sustancia tanto mas exacta es la análisis, y por el contrario cuanto menos se toma mas rápidamente se hace. Por consiguiente es necesario combinar de modo que se consiga la precision de la análisis con la economía de tiempo. Cuanto menos cantidad de sustancia se toma, tanto mas se debe cuidar de pesar con la mayor exactitud; operando sobre grandes cantidades, los pequeños errores en el peso son menos sensibles. Cuando se analiza una gran cantidad de materia puede una contentarse con tanta exactitud en

miligramo en los pesos; al paso que cuando las cantidades son pequeñas, hay precision de tener en cuenta hasta un diez miligramo.

Tratándose de dosificar las partes constituyentes de un cuerpo respecto de muchas porciones diferentes conviene pesarlas inmediatamente unas despues de otras; para la cual se pesa primero toda la sustancia juntamente con la vasija en que está, que por lo comun es un tubo de vidrio; hecho lo cual se van sacando diversas porciones repesando el tubo cada vez que se saca una. La merma total nos dará la cantidad de sustancia que se ha sacado (V. § 10, 4).

§ 17.

2. Dosificacion del agua.

Cuando el cuerpo que se quiere estudiar contiene agua, generalmente hay que empezar por determinar su cantidad, operacion que si bien es bastante fácil por lo comun, ofrece sin embargo á veces algunas dificultades, las cuales provienen de la mayor ó menor facilidad con que las sustancias pierden su agua; y de que con frecuencia no solo no sufren el calor rojo, sino ni aun el del agua hirviendo, sin descomponerse ó perder agua ú otras sustancias volátiles.

Es de la mayor importancia la dosificacion del agua, porque si es inesacta tambien lo será la análisis del cuerpo en cuestion. Hay ciertas sales en las que basta dosificar el agua para conocer su constitucion; es pues facil de concebir que la dosificacion del agua es una de las operaciones mas frecuentes y graves de la análisis cuantitativa, y se puede hacer de dos modos diferentes: ó bien apreciando la pérdida de peso que esperimenta la sustancia que se deseca, ó bien pesando el agua que pierde.

a. Dosificacion del agua apreciando su pérdida.

Tiene aplicacion en la análisis de casi todas las combinaciones inorgánicas, habiendo muy pocos casos de esta naturaleza en que haya precision de dosificar el agua directamente: y como el procedimiento que hay que seguir está reducido á la desecacion descrita en el § 14, no nos ocuparemos aqui de él ni de los aparatos, que son tambien los mismos.

Siempre que la sustancia analizable pueda sufrir el calor rojo sin alterarse, se determina su agua calentandola á la lámpara de alcool, primero suavemente y despues aumentando la temperatura, llegando por último hasta el calor rojo, lo cual puede hacerse en un crisol de porcelana ó de platino y aun en un tubo de vidrio.

Si la temperatura no puede elevarse hasta el rojo sin que la sustancia pierda alguna de sus partes constituyentes, como amoniaco ó ácido carbónico, deberemos limitarnos á calentarla, segun sus diversas circunstancias, en baño acuoso ó bien, sino hay inconveniente, en el de aceite ó de aire á una temperatura mayor de 100° C. la cual deberá anotarse escrupulosamente.

Como el agua en las sales está combinada de diferentes maneras, no se separa sino á temperaturas muy diversas por lo comun. Para dosificarla en estos compuestos, se calientan primero á 100° hasta que no pierdan ya nada de su peso, despues á 150°, 200°, 250° etc. en baño de aceite ó de aire, y por último á fuego desnudo.

Operando de esta manera es facil conocer con esactitud no solo el peso de estas diferentes cantidades de agua, sino tambien la manera con que estan com-

nadas con la sal. Por este medio hemos conseguido saber, que el fosfato férrico ordinario desecado sobre el ácido sulfúrico contiene 12 equivalentes de agua, de los que pierde 8 á 100° C.: 4 entre 200 y 300°; y los tres últimos no la verifica sino al calor rojo.

b. Dosificacion directa del agua.

Respecto de las sustancias que cuando se calcinan como hemos dicho en *a* pierden juntamente con el agua otras sustancias volátiles hay que conducirse de otra manera para dosificar este cuerpo. Se calientan hasta el calor rojo en vasos cerrados dispuestos de manera que los vapores de agua que se desprenden de ellas pasen por un cuerpo muy higrométrico que se observa en su totalidad, pesando dicho cuerpo antes y despues de la operacion, para saber por el aumento de su peso el de agua contenida en la sustancia.

Muchos son los aparatos que pueden servir para esta desecacion pero uno de los mas cómodos es el que representa la fig. 12.

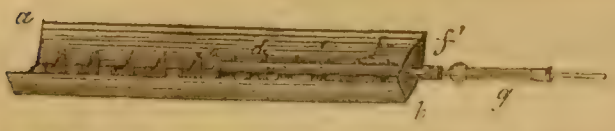
Fig. 12

B es un gasómetro lleno de aire, *b* un frasco mudado de ácido sulfúrico concentrado: *c* y *e* tubos llenos de cloruro cálcico: *d* un tubo de bola por su parte media. Se pesa la sustancia cuya agua se quiere determinar en el tubo *d* despues de bien seco, el cual se une por medio de tapones de corcho deseados en la estufa al tubo de cloruro cálcico *e* y al otro *c* que se debe haber pesado con la mayor exactitud. Hecho esto se abre la llave del gasómetro, de modo que el aire despues de bien seco, pasando por *b* y *c* llegue lentamente á *d* y entonces se calienta la parte *f* del tubo *d* á poco mas de 100°, teniendo cuidado de no quemar el corcho, operacion hecha de valer con una lámpara de alcool. Se continua calentando este punto al mismo tiempo que con otra lámpara se calienta la bola del tubo *d* hasta el rojo incipiente. Cuando toda el agua se ha desprendido del cuerpo analizado se deja todavía circular el aire por algunos instantes en el aparato, que se desmonta despues. Luego que se ha enfriado el tubo *e* de cloruro cálcico se repesa, y el aumento de peso que ofrezca indicará la cantidad de agua contenida en el cuerpo calentado.

En vez de desprender el vapor de agua del tubo de análisis por medio de una corriente de aire producida por un gasómetro, se puede tambien calentar la sustancia cuya agua se quiere dosificar con carbonato plúmbico cuyo ácido carbónico que se desprende al calor rojo produce el mismo efecto.

Este método es muy útil principalmente cuando se quiere dosificar el agua de un ácido que por otro procedimiento de análisis se volatilizaria juntamente con ella. Así sucede, por ejemplo, en la determinacion del agua del bisulfato potásico. La fig. 13 da una idea de este aparato: *a b* es un hornillo comun, *c f'* el tubo que se quiere enrojecer, el cual está lleno desde *c* hasta *d* de carbonato plúmbico calentado previamente hasta que empiece á descomponerse y que se ha de conservar para este uso en un frasco bien tapado. La sustancia cuya agua se quiera determinar se pone en la parte *d* á *e*, bien mezclada con carbonato plúmbico. Desde *e* hasta *f* solo hay carbonato plúmbico puro. Al tubo de combustion se adapta el de cloruro cálcico pesado escrupulosamente, uniéndolos por medio del tapon *f'* desecado de antemano. Armado así el aparato se calienta el tubo de combustion desde *f* hasta *c* rodeándole de ascuas. La parte anterior de este tubo debe mantenerse fuertemente calentada hasta el punto de no poderla tener con los dedos durante toda la operacion; y en cuanto á lo demas, esta deberá conducirse absolutamente lo mismo que diremos al hablar de la análisis elemental orgánica. La mezcla de la sustancia analizable y del carbonato plúmbico generalmente se hace con un alambre: el tubo de combustion puede ser corto y estrecho.

Fig. 13.



Estos dos métodos de dosificacion directa del agua no son, sin embargo, aplicables á todos los casos en que no se puede sacar partido de la dosificacion indirecta que hemos esplicado en *a*. En efecto no pueden utilizarse sino cuando las sustancias que se marchan con el agua no son absorvidas por el cloruro cálcico del tubo absorvente ó por la potasa cáustica que á veces se pone en su lugar. Así por ejemplo, podemos emplearlos para dosificar el agua contenida en el carbonato básico de cinc, pero no para hallar la que contiene el sulfato sódico-amónico. En casos de esta naturaleza se debe quemar la sal como diremos al hablar de la análisis elemental orgánica ó contentarse con dosificar el agua apreciando su pérdida.

§ 18.

2 Liquefaccion de la sustancia analizable.

En la mayor parte de las análisis es condicion indispensable disolver primero la materia que se ensaya. El caso mas sencillo que puede presentarse es el de que el cuerpo se disuelva en agua sola ó adicionada con un ácido, un álcali ú otro cuerpo semejante. Cuando á la disolucion debe preceder la desagregacion es mucho mas difícil.

Siempre que las partes constituyentes de las sustancias analizables se conduzcan de diferente modo las unas que las otras en presencia de varios disolventes, no es absolutamente necesario disolver primero toda la materia; por el contrario, frecuentemente se obtiene por medio de solos los disolventes una separacion bien marcada de diversos componentes. Si se trata por ejemplo de una mezcla de nitrato potásico, carbonato cálcico y sulfato barítico nada mas fácil que analizarla con los disolventes solos. El agua se llevaria el primero, el clorido hídrico despues el segundo, y quedaria por residuo el sulfato barítico solo y puro.

§ 19.

a. Disolucion directa.

Esta operacion se practica segun las circunstancias en vasos para precipitados, en matraces ó en cápsulas, favoreciendo con el calor la accion del disolvente. Lo mas seguro es calentar estos vasos en baño de maría; si se hace á fuego desnudo ó en baño de arena se debe tener cuidado de que no entren en ebullicion los líquidos que contienen porque sin duda tal se perderia alguna pequeña porcion que seria lanzada fuera por efecto de los saltos violentos, como sucede cuando se calientan á la lámpara, aunque no llegue la temperatura ni con mucho á 100.° C., los líquidos que forman algun precipitado insoluble ó que contienen alguna corta porcion de cualquier sustancia insoluble.

Cuando se verifica la disolucion con desprendimiento de gas se debe hacer en una retorta inclinando ligeramente el cuello para que las gotitas de líquido que suelan por el impulso del gas den en las paredes de esta y no sean arrastradas fuera con el gas que se desprende.

§ 20.

b. Disolucion precedida de desagregacion.

Segun la naturaleza de la sustancia que se quiere analizar, se emplea para desagregarla ya el carbonato sódico, ya el sódico-potásico, ó bien el carbonato ó el hidrato bariticos, ó por último el bisulfato potásico.

Puede decirse que por lo general se usa el carbonato sódico para desagregar los sulfatos baríticos, estrónticos y cálcicos, como tambien los minerales silíceos que no contienen álcalis, ó en los que no se quiere determinarlos.

El carbonato y el hidrato bariticos sirven para descomponer todos los silicatos en que queremos dosificar los álcalis.

Por último del bisulfato potásico se echa mano sino para desagregar ciertos minerales aluminosos insolubles en el clórido hídrico.

Para el buen éxito de todos estos procedimientos de desagregacion es condicion indispensable pulverizar y fundir perfectamente la sustancia que se trata de analizar: sin cuya precaucion no se puede contar con que la descomposicion será completa.

a. Desagregacion con el carbonato sódico.

Se mezcla el polvo de la sustancia que se quiere analizar con tres ó cuatro veces su peso de carbonato sódico (segun su diversa naturaleza) eflorecido, pulverizado y perfectamente anhidro. La mezcla se hace en el mismo crisol en que se ha de fundir con una varilla de vidrio que se limpia despues con un poco de carbonato sódico sobre una cartulina que se echa tambien en el crisol para no desperdiciar nada de la materia analizable. Se tapa el crisol, y segun su diverso tamaño, se calienta ó bien á una lámpara de alcohol de doble corriente, ó bien á fuego de carbon despues de colocarlo dentro de otro crisol de Hesse y rellenar el espacio intermedio de ambos con magnesia calcinada. Al principio debe aplicarse el fuego muy suavemente, aumentándole gradualmente hasta llegar al rojo blanco mas violento que sea posible, en el que se mantiene por espacio de media ó una hora para que la masa se funda enteramente ó por lo menos quede fuertemente conglomerada. Luego que se ha enfriado el crisol se trata la materia con agua cuan-

do la operacion versa sobre sulfatos de las tierras alcalinas; ó con los ácidos clorídrico ó nítrico diluidos cuando son silicatos. La mayor parte de las veces se puede desprender la masa fundida adherente al fondo del crisol obrando sobre ella mecánicamente. Cuando desagregamos un silicato se pone la masa fundida sola ó juntamente con el crisol en un vaso para precipitados y se echan encima de diez á quince veces su volúmen de agua destilada, añadiendole poco á poco la suficiente cantidad de ácido para descomponer completamente la mezcla. Durante esta operacion se ha de mantener cubierto el vaso con un cristal, un gran vidrio de reloj ó una cápsula bien limpia, para impedir que las burbujas de ácido carbónico que se desprende no arrastren consigo y echen fuera algo de líquido: teniendo cuidado despues de terminada la disolucion de lavar el cuerpo que hayamos empleado para tapar el vaso y de añadir al líquido el agua de locion. Concluida la operacion se saca el crisol, se lava con agua acidulada con clórido hídrico y se reunen todas las aguas de locion con la disolucion principal.

La disolucion debe favorecerse calentando suavemente la mezcla: y aun despues de terminada es preciso continuar por algun tiempo la accion del calor para hacer que se marche todo el ácido carbónico, que de otro modo se desprenderia tumultuosamente al concentrar la solucion, arrastrando consigo bastante sustancia para que su pérdida fuese sensible.

Cuando durante la disolucion de la mezcla en el clórido hídrico se sedimenta un polvo cristalino formado de cloruro potásico ó sódico es por efecto de haber empleado muy poca agua, de modo que hay necesidad de añadir mas.

Si la desagregacion es perfecta, la solucion clorídrica es enteramente clara ó solo contiene pequeños copos de ácido silícico. Por el contrario cuando en el fondo del vaso se reune un polvo pesado y revolviendole con una varilla de vidrio se presenta aspero al tacto como si fuera arena, es señal de que el mineral no se ha descompuesto del todo, lo que generalmente depende de que no estaba bien pulverizado. Es verdad que se puede en tal caso recojer este polvo en un filtro, pesarle y restarle del peso del mineral empleado. Sin embargo, es mejor fundirle nuevamente con suficiente cantidad de álcali y reunirle con lo demas que se analiza. En tales casos lo mas seguro es volver á empezar la análisis con otro polvo mejor levigado.

β. Desagregacion con el carbonato ó el hidrato baríticos.

Para descomponer ciertos minerales con el carbonato barítico es necesario esponerlos á una temperatura tan elevada que solo se puede conseguir por medio de un hornillo de Sefstrom: pues los mejores hornillos de viento no son suficientes para hacer entrar en fusion el carbonato barítico, cuya accion es nula ó imperfecta cuando no va acompañada de dicha temperatura. Por el contrario es tan enérgica la accion del carbonato barítico fundido, que basta para descomponer todos los minerales por refractarios que sean. La operacion se hace mezclando de cuatro á seis partes de carbonato barítico con una del mineral en un crisol de platino que se coloca dentro de otro de Hesse, rellenando el intermedio de ambos con magnesia calcinada, y se espone al fuego por espacio de un cuarto de hora.

Los minerales no tan difíciles de atacar se descomponen fácilmente con el hidrato barítico privado de su agua de cristalizacion: tomando para cada parte de sustancia analizable cuatro ó cinco de barita, mezclándolo todo perfectamente é introduciendolo en un crisol que se cubre con una capa de carbonato barítico pul-

verizado. Esta desagregacion puede ejecutarse con una buena lámpara de alcool de doble corriente: y es mejor emplear crisoles de plata que no de platino, porque estos son atacados en parte. La mezcla debe entrar en plena fusion ó por lo menos conglomerarse fuertemente.

Terminada la operacion bien sea con el hidrato ó con el carbonato barítico, se lava el crisol por fuera, y despues de bien limpio se mete en un vaso para precipitados echando encima de diez á quince veces tanta agua como materia contiene. Se añade para 1 gramo la suficiente cantidad de ácido clorhídrico ó nítrico y se procede en lo demás como hemos dicho al hablar de las desagregaciones con el carbonato sódico. Se debe tener cuidado de no añadir mucho ácido á la vez en el líquido, porque siendo insoluble el cloruro barítico en el ácido hídrico, y el nitrato barítico en el ácido nítrico, estos dos ácidos constituirian sales que precipitándose sobre las partes no descompuestas de la mezcla formarian al rededor una capa cristalina que impediria su disolucion.

γ. Desagregacion con el bisulfato potásico.

Se mezcla una parte de mineral levigado con cinco ó seis de bisulfato potásico se introduce la mezcla en un crisol de platino que se tapa para evitar que el exceso de ácido del bisulfato no se desprenda con demasiada rapidez; y se calienta á la lámpara de gran fuego hasta que la mezcla entre en plena fusion, manteniendo la misma temperatura hasta que la masa se presente perfectamente clara. Se deja enfriar y se hierve la materia fundida con agua que la disuelve en todo ó en parte, segun la especie de mineral que se ensaya.

§ 21.

1. Transformacion de las sustancias disueltas en cuerpos susceptibles de pesarse.

Para dar á las sustancias disueltas una forma que permita pesarlas se evapora la solucion, ó se precipitan los cuerpos que contiene. La evaporacion no se puede emplear sino cuando el cuerpo se halla en el líquido bajo la forma que se quiere dosificar, ó que se le pueda dar añadiendo un reactivo conveniente á la disolucion. Es indispensable además que dicho cuerpo se halle enteramente solo en la disolucion ó acompañado únicamente de sustancias que se separen por la evaporacion ó mediante el calor rojo. Así por ejemplo nos será fácil dosificar el sulfato sódico que se halla en un líquido evaporándolo hasta sequedad; el paso que para determinar la cantidad de carbonato potásico contenido en otro, será mas ventajoso añadir durante la evaporacion cloruro amónico que le transformará en cloruro potásico.

En contraposicion de esto, deberemos emplear la precipitacion siempre que por medio de un reactivo cualquiera se pueda convertir en insoluble un cuerpo que se halle disuelto en un líquido.

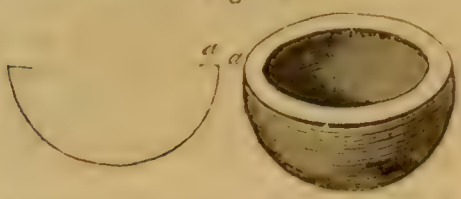
§ 22.

α. Evaporacion.

Las condiciones esenciales de la evaporacion tanto en farmacia como en las artes son la economía de combustible y de tiempo. En análisis estas condiciones á otras dos que son evitar la pérdida de la sustancia ó impedir que caigan impurezas en la vasija en que se practica.

Cuando una solucion se halla en plena ebulicion siempre se pierden alguna pequeñísimas porciones arrastradas por el vapor acuoso que se desprende con violencia: por lo que para evitar este grave inconveniente se evaporan todas las soluciones acuosas en baño acuoso; igualmente que las soluciones alcoólicas y etereas, las cuales deben evaporarse á una temperatura menor. Cuando hay proporcion de un aparato de Beindorf ú otro semejante, se coloca el vaso evaporatorio en una abertura acomodada á su tamaño; pero á falta de aquel puede suplir el aparato que representa la fig. 14.

Fig. 14.



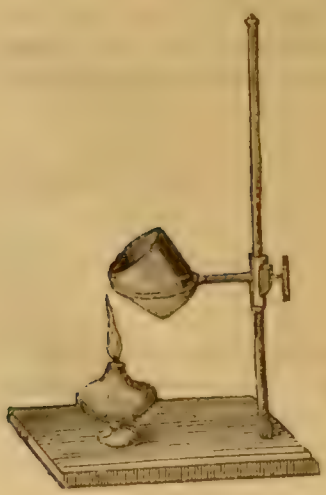
Se reduce á una semiesfera de cobre batido, cuyos bordes reentrantes sirven para sostener los vasos evaporatorios. Se llena de agua hasta su mitad y se pone á hervir á la lámpara de alcool ó de aceite. A fin de poder colocar encima vasijas de diferentes tamaños debe tenerse una coleccion de planchas ó discos del mismo diámetro que la semiesfera, los cuales se adaptan á ella esactamente y estan taladrados por su centro con un agujero mas ó menos grande. Este baño de agua tiene de 10 á 17 centímetros de diámetro desde *a* hasta *b*.

Las masas de líquido demasiado considerables para evaporarse en baño de maria pueden serlo muy bien y sin peligro alguno sobre baño de arena en pailas, y aun á fuego desnudo, con tal de que se tenga cuidado de que no entren en ebulicion. Siempre que operemos con una disolucion trasparente que no forme precipitado debe preferirse la evaporacion á fuego desnudo conducida con tino, porque se ejecuta con mas limpieza y rapidez: con este fin se usa una lámpara de alcool ó de aceite dispuesta de modo que la temperatura del líquido no esceda de 70° á 90° C.

La evaporacion á fuego desnudo no conviene sino cuando el líquido está muy diluido: para llevarla hasta sequedad se emplea siempre el baño de maria ú otro de temperatura semejante.

Si se evaporase directamente á la lámpara un líquido que contuviese un precipitado, seria casi imposible llegar á conseguirlo sin desperdiciar mucho, porque retenido el calórico en el fondo de la cápsula por el precipitado no puede repartirse con uniformidad por toda la masa del líquido que circunda á este y produce saltos bastante violentos para lanzarle fuera. Este grave inconveniente puede disminuirse en parte, evaporando semejantes soluciones en crisoles tendidos oblícuamente de costado (V. la figura 15).

Fig. 15.



De este modo se calienta el crisol solo por sus bordes segun lo indica la figura.

Hay sales cuyas soluciones tienen la propiedad de subir por las paredes de las vasijas en que se evaporan hasta sus bordes y aun de dar la vuelta sobre ellos, lo cual ocasiona pérdidas de consideracion. En soluciones semejantes no es de temer este inconveniente evaporándolas en crisoles inclinados calentándolos en el sentido de arriba á abajo, porque cuan-

de la sosion todo á salir se vaporiza instantáneamente por efecto de la alta temperatura de las paredes del crisol, dejando por residuo la sal que tenia en disolucion. Este peligro de pérdida se evita tambien, cuando se hace la evaporacion en grandes cápsulas, estendiendo con el dedo una ligera capa de grasa en la parte superior de sus paredes internas.

Es tan imposible evaporar sin pérdida un líquido del que se desprende un gas, como uno que esté en plena ebullicion. Siempre que tengamos una mezcla de esta naturaleza, debemos antes de evaporarla calentarla en una retorta inclinada hasta que se desprenda todo el gas.

Cuando se pueden evaporar los líquidos en vasos para ello no entre nubes, ó no existe razon alguna capaz de hacer que caiga polvo en los vasos evaporatorios, es bien fácil operar, pues que hay la seguridad de que los líquidos se conservarán bien puros sin necesidad de tapar las vasijas en que están. Por el contrario cuando hay que trabajar en compañía de otras personas en un laboratorio donde ademas hay otros fuegos de carbon, toda precaucion y cuidado son pocos para evitar que caiga polvo aquellos. A fin de impedir que caigan impurezas en los vasos evaporatorios se tapa su boca con un papel de estraza redondeado todo alrededor, á fin de simplemente sobreponerle cuando convenga para sostenerle una varilla de vidrio recta ó doblada en triángulo que se coloca para que no se hunda dentro, como puede suceder á aquella.

Para colocar las cápsulas en sus vestijios el medio siguiente. Se mandan hacer á un tornero dos círculos concéntricos, planos, de madera de abeto, que encaje exactamente con dentro de otro, pero sin apretarse demasiado se pone sobre el mas pequeño un papel de estraza y apretando ambos el grande queda así sujeto fuertemente el papel, resultando una tapadera movible para que impida que entre el polvo y no se ensucie la evaporacion, sin que por esta parte haya peligro de que caiga el papel en el líquido.

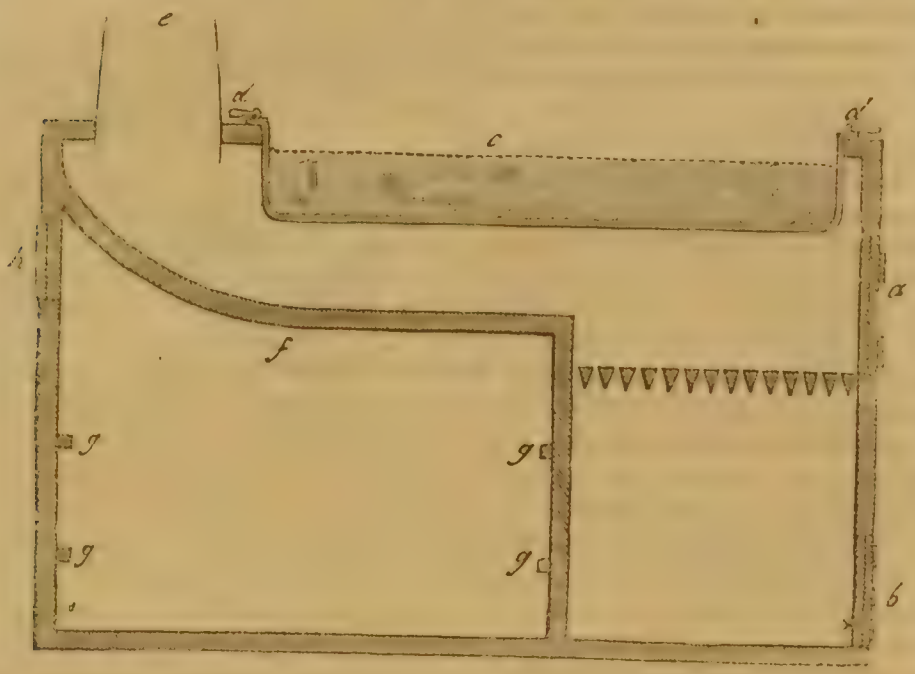
Sucede algunas veces que hay que calentar á mas de 100.° C. un cuerpo ó líquido evaporando en baño de agua una solucion. Para este caso se echa mano del baño de arena ó de sal, cuerpo inalterable de este modo se disuelve con bastante rapidez. Durante esta operacion se debe revolver sin cesar la sosa salina con una varilla de vidrio para que se salga bien. En vez de sales evaporatorias usar un hornillo que hemos visto funcionar en casa del doctor Plantamour de Ginebra, el cual á la vez sirve de baño de arena y de aparato para desecar en seguida en seguida á calor las sustancias de mas naturaleza. Ha sido su descripcion sigue 16.

a puesta del hornillo á punto del entorno. : baño de arena movible por medio de dos anillos a: a chiquitos. f espacio en que se colocan las sustancias que hay que desecar sobre planchas sostenidas en los apoyos de hierro g: h abertura para dar salida á los vapores. Las evaporaciones se hacen generalmente en cápsulas de platino, plata, porcelana o vidrio; y á veces tambien en vasos para precipitados, en retortas, balones o aun en crisoles, segun dejamos dicho anteriormente. Hay soluciones que se deben evaporar resguardadas del contacto del aire; para lo cual se introducen en ciertas tubuladas adaptándoles un tubo que llegue cerca de la superficie del líquido y por el que se hace pasar una corriente de ácido carbónico ó de hidrógeno, segun las circunstancias.

Se valen los vasos evaporatorios son igualmente á propósito para toda clase

de líquidos, por lo que con frecuencia hay que modificarlos, sobre cuyo punto no nos es posible entrar en detalles, dejándole mas bien al buen juicio del analizador. En cuanto á la materia de que han de ser los vasos evaporatorios, es necesa-

Fig. 16.



rio cuidar sobre todo de que no sea atacable por las sustancias que se han de tratar en ellos. Deberá, pues, cuando se hayan de usar vasos de barro ó de porcelana para concentrar líquidos ácidos, ensayarse primero si estos los atacan: lo cual se practica calentando en ellos por mucho tiempo ácido clorídrico ó nítrico que se evapora despues hasta sequedad en una cápsula de platino para asegurarse de que no deja residuo, pues si le dejase es prueba de que el vaso en cuestion ha sido atacado.

Pasemos ahora á tratar del modo de pesar los residuos obtenidos de la evaporacion de un líquido. No comprendemos entre ellos mas que las sustancias solubles en agua reservándonos hablar de las que se separan por filtracion de la solucion para cuando nos ocupemos de la precipitacion. Estos residuos se pesan en los vasos donde se acaban de evaporar hasta sequedad, que casi siempre son capsulitas de platino ó de plata de 5 á 10 centímetros de diámetro, preferibles á las de porcelana porque son mas lijeras.

Sucede á las veces que la cantidad de líquido que hay que evaporar es tan grande que imposibilita ó cuando menos prolonga demasiado la operacion en una cápsula tan pequeña. En tal caso se concentra primero en una cápsula mayor y se acaba de evaporar en la pequeña en que se ha de pesar. Para que no se desperdicie el líquido al tiempo de trasvasarle de una á otra cápsula se unta ligeramente con sebo ó manteca el pico de la cápsula mayor y se vierte apoyando este sobre una varilla de vidrio que se sostiene algun tanto inclinada sobre la mas pequeña.

Por último se lava bien la cápsula con el frasco de surtidor hasta que el agua de lavado no deje residuo evaporando un poco sobre una lámina de platino, y se reunen estas aguas á la solucion.

Cuando el líquido que se trata de evaporar está todo en la cápsula pequeña y se ha desecado cuanto es posible en baño de maría, se debe enrojecer el residuo si es necesario y si puede sufrir esta temperatura sin descomponerse. Para ello se calienta primero la masa salina en la estufa que hemos descrito fig. 16, colocándola en la cavidad *f* y enrojeciéndola despues á la lámpara de alcool. A falta de un horno de esta especie se debe cerrar la cápsula con una tapadera de hoja de platino ó con un vidrio bien delgado, para impedir que salte fuera la sustancia. En seguida se calienta la cápsula á la lámpara, con mucha suavidad al principio hasta que se haya volatilizado toda el agua contenida en la sal, y despues espuestala á un fuego bastante violento para enrojecerla. No hay necesidad de decir que antes debera haberse quitado el vidrio con que se ha tapado cuando no hay tapadera de platino. Luego que se ha enfriado la cápsula se pesa con la sustancia que contiene: y si atrae la humedad atmosférica, se la debe dejar enfriar debajo de una campana cuyo aire se haya secado con ácido sulfúrico, segun indica la fig. 3. pág. 24.

Para no desperdiciar nada de las sustancias que como el cloruro sódico descrepitan por la accion de una fuerte temperatura por razon del agua que tienen interpuesta entre sus moléculas, es necesario despues de desecarlas en baño de maría esponerlas por algunas horas á un calor algo superior á 100° en baño de aire ó de arena antes de someterlas á la accion directa de la llama de la lámpara.

Cuando el residuo que se halla en la cápsula no puede sufrir el calor rojo sin descomponerse, como sucede respecto de las sustancias orgánicas y de las sales amoniacales, se la dejará en la misma cápsula á la temperatura mas alta que pueda soportar sin sufrir descomposicion. En muchos casos basta el calor del baño de maría, como sucede con el cloruro sódico; pero en otros es preciso recurrir á los baños de aire ó de aceite, V. § 14.

Sea cualquiera el modo de desecacion que se adopte, se debe continuar esta operacion hasta que los dos últimos pesos que se hagan de la sustancia en el espacio de media hora por lo menos sean perfectamente iguales. Durante el peso es casi indispensable cubrir la cápsula que contiene la materia que se quiere desecar.

§ 23.

b. Precipitacion.

En análisis cuantitativa se usa esta operacion mucho mas que la evaporacion, porque no solamente permite dar á los cuerpos disueltos una forma conveniente para pesarse, sino tambien proporciona al mismo tiempo el medio de separar los unos de los otros.

Todas las determinaciones cuantitativas que se hacen por medio de la precipitacion se fundan en la separacion de un precipitado del líquido que le contiene insoluble; teniendo entendido que supuestas circunstancias iguales serán tanto mas exactos los resultados de la análisis cuanto mas insoluble sea la sustancia precipitada. De dos precipitados igualmente poco solubles en un fluido, es claro que dará resultados mas exactos el que se halle en presencia de la menor cantidad de líquido.

De estos dos principios se puede deducir desde luego, que siempre que se pue-

da, convendrá dosificar los cuerpos despues de precipitarlos bajo la forma mas insoluble que sea posible. Por esto para dosificar la barita, se hace comunmente en el estado de sulfato y no en el de carbonato.

Se deja conocer ademas, que siempre que obtengamos precipitados que no sean enteramente insolubles en el líquido en que se hallen, conviene concentrar este todo lo posible antes de separarlos de él: asi es que concentramos fuertemente las soluciones de estronciana antes de precipitarlas por el ácido sulfúrico.

Y finalmente, que cuando tengamos que tratar precipitados algo solubles en la solucion en que se hallan y que se vuelven insolubles en ella, si se les hace esperimentar cierta modificacion, se debe efectuar esta para que el precipitado se haga tan insoluble como sea posible. He aqui porque se echa alcool en el agua en que se quiere precipitar totalmente el cloro-platinato amónico, el cloruro plúmbico, el sulfato cálcico y otras muchas sales; y por esta misma razon se echa un esceso de amoniaco en la solucion en que se quiere dosificar el fosfato magnésico-amónico.

La mayor parte de las precipitaciones se hacen en vasos para precipitados. Cuando se quiere precipitar una sustancia en caliente, ó que el precipitado formado deba calentarse con el líquido en que se halla, se emplean balones ó cápsulas.

Los precipitados obtenidos se separan de los líquidos por decantacion ó por filtracion, segun su naturaleza.

§ 24.

α. *Precipitacion seguida de decantacion.*

Siempre que se forma un precipitado con gran rapidez, que se separa con bastante limpieza de la solucion quedando esta perfectamente clara, y que es susceptible de lavarse sin invertir en ello mucho tiempo, como sucede por ejemplo con el cloruro argéntico, el mercurio metálico y otros cuerpos semejantes, se le aisla y se lava por decantacion.

Para que esta separacion sea á la vez rápida y segura conviene observar ciertas precauciones mediante las cuales nos cercioraremos de que no hay la menor pérdida de precipitado. En general se puede dar por sentado que la precipitacion es completa siempre que calentando el líquido con el precipitado adquiere este bastante densidad para poderse separar fácilmente. Sucede sin embargo algunas veces, como por ejemplo con el cloruro argéntico, que no basta calentar el líquido, sino que se debe agitar con fuerza ó añadir algun reactivo, tal como el clórido hídrico cuando se quiere dosificar el mercurio. En el capítulo IV espondremos detalladamente las reglas que se deben seguir en estas diversas precipitaciones, é indicaremos tambien las vasijas mas á propósito para verificar cada una de ellas.

Luego que el precipitado se ha lavado lo suficiente para que las últimas aguas de locion no contengan el menor indicio de sustancia disuelta, se pone en un crisol ó en una capsulita, se decanta todo lo que se pueda el líquido que le cubre, y se seca ó se calienta al calor rojo, segun su diversa naturaleza lo exija.

Como en la locion por decantacion se emplea mucha mas agua que cuando se lavan los precipitados sobre filtros, este método no da buen resultado sino en caso de que aquellos sean enteramente insolubles en agua: y por esta razon no usamos este procedimiento sino cuando tenemos que dosificar muchos cuerpos en el líquido que sobrenada en un precipitado.

§ 25.

5. *Precipitacion seguida de filtracion.*

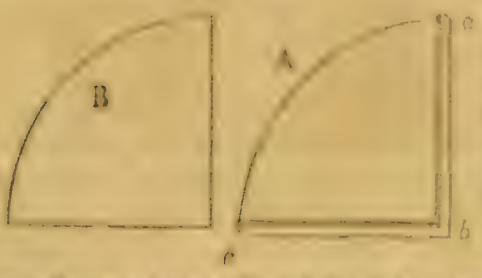
Siempre que un precipitado no se puede separar por decantacion del líquido que le baña, y es el caso mas general, hay que aislarle por medio de la filtracion.

a.a. *Aparatos de filtracion.* En casi todos los análisis cuantitativos se practica la filtracion por papel, debiéndolo siempre no en unos pliegados sino lisos. La naturaleza del papel es de mucha importancia, por lo que se debe atender á ella con el mayor cuidado, debiendo para ser perfecto reunir tres cualidades que rara vez se encuentran juntas á saber: ser bastante fino para que pueda retener todos los precipitados por tenues que sean; dejar escurrir fácilmente los líquidos; y por último contener la menor cantidad posible de sustancias inorgánicas, especialmente de aquellas que se disuelven en los líquidos ácidos ó alcalinos.

Es muy difícil proporcionarse papel de filtro que no tenga defectos. El mejor es el de Suecia; pero por desgracia el que se vende en Europa como tal por lo comun no se parece en nada al de los alemanes cuando filtra con mucha mas lentitud que él: deja no á por 100 de cenizas cuando se quema, cantidad mucho mayor que la que produce aquel; y como ademas todo él los ácidos indican sensibles de cal, de magnesia y de hierro, no presenta ventaja sobre el papel comun de estraza lavando previamente. Por esta razon hay necesidad de que cada cual prepare convenientemente el papel que necesite para los análisis exactos. A este efecto se cuenta primero en ácido hídrico diluido, se lava despues con agua en abundancia hasta separar todo el ácido, y se seca para el uso.

Conviene tener repuesto una porcion de filtros de diversos tamaños. Para hacerlos iguales se cortan por un patron circular de carton ó de palastro: y se hacen mas fácilmente con el corta-filtros de Mohr, fig. 17, el cual es un cuadrante de hierro con dos rebordes *ab, bc*. Deben tenerse varios de diferentes dimensiones. Se dobla en cruz un pliego de papel y se introduce entre los rebordes del instrumento: despues hace resbalar sobre el filtro la plancha de hierro *B* que es exactamente igual á la *A* en anchura pero algo mas chica, y se corta con unas tijeras el papel que sobresale del arco del círculo *ac*. Los filtros hechos de esta manera son todos del mismo tamaño y perfectamente circulares.

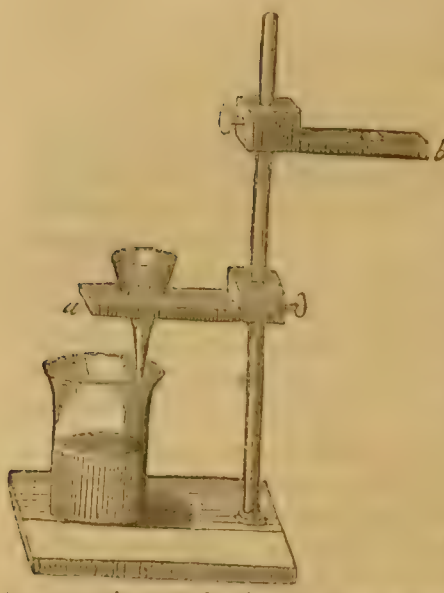
Fig. 17.



Los mejores embudos son los de vidrio: y conviene que para la análisis tengan sus paredes una inclinacion de 60° y sean perfectamente derechos sin ninguna especie de ninguna especie.

Los filtros jamás han de sobrepasar del embudo, antes bien deben tener de 2 á 4 milímetros menos de longitud. Para colocarlos dentro de los embudos se doblan y aplican sobre sus bordes con cuidado y de modo que su falda no llegue ni con mucho á ellos. Hecho esto se humedece todo el filtro con suficiente cantidad de agua para que cubra el líquido por la punta del embudo: teniendo cuidado de no echarle por encima de los bordes.

Fig. 18.



Para usarlos se colocan en sustentáculos en que se mantengan completamente inmóviles: el que representa la fig. 18 es sin contradiccion el mas ventajoso. Debe ser de madera dura, con los agujeros destinados á recibir los embudos de forma cónica de arriba á abajo para que asienten mejor estos; y á la comodidad reune el ser tan lijero que se puede llevar á todas partes sin dificultad. En el brazo *b* se coloca un frasco de surtidor ú otro embudo. Los sustentáculos en columna dispuestos de modo que se puedan poner muchos embudos á la vez nunca nos han parecido que ofrecen la comodidad que es de apetecer.

§ 26.

bb. Reglas que hay que observar en las filtraciones. Diversas y muy variadas son las precauciones que se deben tomar en esta operacion. Todo líquido que produzca precipitado caseoso, gelatinoso, en copos, ó cristalino, puede filtrarse inmediatamente que se forme este sin peligro de que pase turbio, siempre que no se opongan á ello consideraciones de naturaleza particular.

No sucede lo mismo cuando los precipitados se presentan en forma pulverulenta sumamente tenue, en cuyo caso es indispensable muchas veces, y por lo general bueno siempre, dejarlos el tiempo necesario para que se sedimenten. Se filtra primero el líquido que sobrenada y hasta lo último no se echa el precipitado en el filtro. Cuando no haya motivo que se oponga á ello es bueno filtrar antes de que se enfrien los líquidos precipitados en caliente, porque asi filtran con mas facilidad.

Frecuentemente se puede impedir que pasen por los filtros juntamente con el líquido los precipitados muy sutiles, variando la naturaleza de este. Así es que el sulfato barítico, que suele atravesar el filtro cuando se ha lavado con agua, no pasa ó pasa mucho menos cuando se le lava con una solucion de cloruro amónico.

Para filtrar jamas se debe echar el líquido directamente en el filtro, sino escurriendolo por una varilla de vidrio untada con grasa para que no se desperdicie nada y dirigiendo el chorro sobre las paredes del filtro y no al medio para que no salte fuera el líquido.

El producto de la filtracion se recoje ó bien en balones ó en vasos para precipitados ó en cápsulas, segun el uso que de él se haya de hacer: y se debe tener cuidado de que caiga en la vasija escurriendo por sus paredes y no en el medio á fin de evitar la menor pérdida. Lo mejor es apoyar el pico del embudo en e borde superior interno de la vasija segun está figurado en la lámina 18.

Si se opera en una pieza donde no haya peligro de que se levante polvo no hay necesidad de cubrir el embudo ni el vaso en que se recibe el líquido; pero en otro caso es indispensable taparlos. El medio mas cómodo que hay para ello es valerse de unos discos de vidrio delgado que tengan los agujeros adecuados á la figura de los vasos que deben cubrir; asi por ejemplo, los que se destinan para los

vasos de precipitados tienen en los bordes una muesquecita por donde pasa el pico del embudo.

Casi siempre sucede despues de echar en un filtro el líquido con el precipitado y lavar repetidas veces el vaso en que estaba, que se quedan algunas particulas adheridas á sus paredes. Por lo general es fácil recogerlas cuando se trata de un vaso para precipitados, ó de una cápsula, por medio de las barbas de una pluma recortándolas para que tengan cierta rigidez. Pero si estan en un balon, como cuando se opera con el óxido cúprico que hay que precipitarlo hirviendolo, no es posible hacerlo por el método indicado, sino que hay necesidad de redisolver dichas partículas, precipitarlas de nuevo y reunirlas con el resto ya recojido.

Nunca se deben precipitar en vasijas cortadas ciertas sustancias que como el sulfato baritico no tienen disolvente, porque entonces siempre se pierde algo.

§ 27.

Lociones. Una vez recojido el precipitado sobre un filtro se hace lavar á fin de que salga lo mas puro que sea posible, empleando al intento los frascos de surtidor, figuras 19 y 20, hoy generalizados de todos.

Fig. 19.

Fig. 20.

Al tiempo de usarlos se debe procurar que no salga el chorro con demasiada violencia para que no salte fuera algo de la sustancia. El frasco fig. 19, conviene no emplearle sino para las lociones que deban hacerse lentamente y gota á gota; y cualquiera que sea el modo de usarle, se ha de dirigir siempre el chorro á los bordes de los filtros á fin de que caiga el precipitado abajo en su punta.

Cuando tratemos soluciones acuosas, lo mejor por lo general es lavar los precipitados con agua caliente, lo cual facilita sobre manera esta operacion. Para ello es muy apropiado el frasco fig. 20 ó el de gotas fig. 21 cuyo uso se comprende con facilidad.

Fig. 21.

El tubo *a* adelgazado en punta por su estremidad superior tiene una abertura muy estrecha, y para poder cojer el frasco sin quemarse se le ata con un alambre el mango *b*.

Los precipitados gelatinosos como el hidrato de alúmina son difíciles y entretenidos para lavarse, á cuyo fin se emplean frascos de locion continua semejantes á los que demuestran las figuras 22 y 23.

Los dos estan construidos bajo el mismo principio, solo que en la fig. 22 el tubo que sirve para que escurra el agua, está soldado con el que da paso al aire que reemplaza á esta á medida que sale del frasco, mientras que en la fig. 23 están separados estos dos tubos. El frasco fig. 22 es algo mas difícil de poner en

Fig. 22.

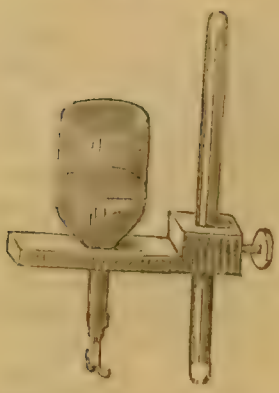
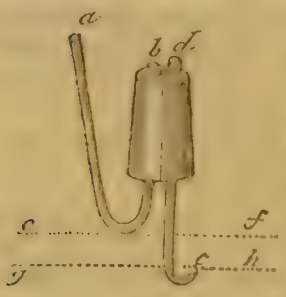


Fig. 23.

accion que el de la fig. 23; el tubo por donde escurre el agua en ambos frascos debe estar dispuesto de modo que se se los pueda volver boca abajo sin que se viertan; siendo necesario para que salga el líquido tocarle con el dedo ó con un papelito al asomar por la abertura c del tubo que representa la fig. 24, con lo que se establece un chorro contínuo reemplazando al agua el aire que sube por el tubo *ab*, y cesando el estilicidio luego que se aparta el objeto con que se tocaba en la abertura *c*.

Fig. 24.



Para hacer funcionar estos frascos y poderlos usar conviene conocer los principios en que se funda su construccion. El agua del aparato no se cae del punto *c* porque la columna de este fluido que se halla entre las lineas *cf* y *gh* no tiene la suficiente altura para poder vencer la fuerza capilar que le retiene en el tubo *ab*. Si empieza á escurrir en el momento en que se pone en contacto con el agua en el punto *c* un cuerpo que pueda mojarse, es porque agregándose la presion de la columna líquida *fh* á la fuerza de adhesion del agua hacia el cuerpo que moja, tiene bastante potencia para vencer la atraccion capilar de las paredes del tubo *ab* con el agua que sale, y permite por este medio que entre esta en el frasco. Sumerjiendo en un líquido la punta *c*, se suspende la salida del agua, porque se disminuye la altura de la columna *fh* cuya presion es necesaria para que aquella escurra. Cuando se baja el tubo *dc* hasta que la punta *c* venga á caer debajo de la linea *gh*, el agua escurre sin cesar, porque alargándose de este modo la columna *fh* es bastante fuerte por sí sola para vencer la adhesion del agua á las paredes del tubo *ab*. Por el contrario si se empuja hácia arriba el tubo *cd* no es posible hacer salir de él ni una gota de agua, aunque se ponga en *c* un cuerpo susceptible de mojarse, lo cual es debido á que habiendose disminuido la altura de la columna *fh*, no alcanza ya á vencer la atraccion que ejercen en el líquido las paredes del tubo *ab*.

Se ve pues, que construyendo un tubo de locion continua, como el de la figura 22, no es muy facil soldar el tubo de salida á la distancia justa que se desee del tubo de aire; mientras que usando los dos tubos separados no hay cosa mas facil, porque basta subir ó bajar *cd* hasta obtener el efecto que se quiera. Cuando se emplea el aparato fig. 23 se debe tener cuidado de que la abertura *a* del tubo *ab* esté un poco mas alta que el tubo *b* para evitar la salida del agua; *d* tambien debe estar algo mas alta que *b* pues de otro modo el agua saldria de continuo tan luego como su nivel estuviese mas bajo que *b*.

Para usar estos frascos de locion se fijan en la abertura del brazo superior del sustentáculo de filtros, encima de los embudos, en los que se hace que entre el

...lo de tal modo que esté algo mas abajo de la superficie del agua en el filtro. Estando así bien dispuestos, el agua que suministran es la que justamente basta para reemplazar la que filtra.

Los precipitados que se quieren pesar exactamente no se pueden lavar sumergiendo suficientemente bajo la superficie del agua del filtro la abertura de un frasco ...ente de cuello estrecho, porque siempre algunas particulitas del precipitado suben ...ran arrastradas por las burbujas del aire que entra á reemplazar el agua que sale.

Cualquiera que sea el método de lavado que se adopte, convendrá poner cuidado en que el líquido que va cayendo no forme canales en el precipitado, porque entonces pasa sin lavarle: si sucediese esto deberá revolverse con precaucion el precipitado valiéndose al efecto de una espátula de vidrio ó platino.

La accion debe suspenderse cuando el precipitado esté ya libre de todas las partes solubles que contenga. Una vez conocida toda la importancia de lavar bien un precipitado, evitaremos caer en los graves defectos de que tan frecuentemente suelen adolecer los primeros análisis de los principiantes. Por lo general basta para asegurarnos de que un precipitado está bien lavado recibir sobre una lámina de platino las últimas gotas que crucen y evaporarlas hasta sequedad, no debiendo sepultarse completamente la sustancia mientras quede el menor residuo de materia salina en la lámina. Cuando hay que lavar precipitados que no son absolutamente insolubles en el agua, como el sulfato mercúrico, deberemos valernos de otros caracteres, que especificaremos mas adelante, á fin de saber si la lavada es ó no perfecta. Jamas se debe suspender una lavada por juzgarla bien concluida sino por aproximacion: pues qué deberemos asegurarnos de la pureza de la sustancia lavada para poder responder de la exactitud de la análisis.

§ 28.

dd. Desecacion de los precipitados. Antes de pesar un precipitado obtenido se le debe reducir á una forma bien conocida, lo cual comunmente se consigue desecándole ó calentándole al calor rojo. La desecacion es bastante larga y difícil, y como ademas un cúmulo de productos que de estas especies de errores, no se explica esta operacion sino cuando tratamos de pesar precipitados que no sufren al calor rojo sin que experimenten una descomposicion total ó parcial, suficiente motivo para que aunque pueda evitarse con la exactitud de sus resultados por esta razon se dividen el sulfuro mercúrico, el plumbico y otros varios metálicos despues de la simple desecacion: lo mismo sucede con el mercurio cloruroso, el cloro-platinato potásico y otros muchos cuerpos. Siempre que pueda emplearse la desecacion ó la exposicion al calor rojo de un precipitado, se debe preferir esta último porque ofrece mas seguridad; tal es el caso del sulfato bárico ó plumbico.

§ 29.

aa. Desecacion de los precipitados.

Despues de lavado y desecado sobre un filtro un precipitado hay siempre pequeñas partículas que se quedan adheridas tan fuertemente al papel que es imposible desprenderlas de él sin perder alguna parte. Es pues claro que en estas operaciones están comprendidos la desecacion y el peso simultáneo del precipitado y del filtro; por consiguiente se debe pesar provisionalmente solo el filtro sobre el que despues se ha de pesar el precipitado; y deducir uno y otro á la misma tempera-

tura. Es necesario ademas que el papel de filtro no contenga sustancias susceptibles de disolverse por la solucion que se ha de filtrar.

Segun la temperatura á que se han de someter los filtros despues, se desecan en baño de agua, de aire ó de aceite. Para pesarlos ya secos se colocan en vasijas que se puedan tapar, como por ejemplo en crisoles de platino.

Cuando el filtro parezca enteramente seco se mete en el crisol calentado de antemano y se deja enfriar bajo de una campana encima de una vasija con ácido sulfúrico: entonces se pesa y se coloca en la estufa con el crisol por espacio de media á una hora, y se deja enfriar como la vez primera. Si el peso del filtro no ha variado es prueba de que está seco. Tanto este peso como el del crisol deben anotarse escrupulosamente.

Despues de bien lavado el precipitado y dejado escurrir suficientemente, se saca el filtro del embudo y se estiende sobre papel de estraza para que se seque poco á poco en un sitio caliente y cuidando de que no coja polvo. En seguida se pone en el crisol pesado de antemano, y se seca á la misma temperatura que el filtro en baño de agua, de aire ó de aceite, hasta que deje de perder de peso. Restando del último peso el del crisol y del filtro, se tendrá el del precipitado. Cuando este llena totalmente el filtro, retiene gran cantidad de agua, ó el papel es tan delgado que corre peligro de romperse al sacarle del embudo, se le deja secar dentro de él: para lo cual se tapa con un papel de estraza la boca del embudo redoblandole bien todo alrededor, y se pone sobre un vaso para precipitados ú otra vasija que no sirva, dejandole sobre un hornillo ó un baño de arena.

§ 30.

ββ. *Calcinacion de los precipitados al calor rojo.*

Antiguamente para determinar el peso de un precipitado que se queria calentar hasta el rojo se secaba sobre el mismo filtro en que se recojia, se separaba este con toda la limpieza posible y se calcinaba el precipitado solo: por consiguiente se perdia toda la cantidad de él que quedaba pegada al filtro. La esperiencia ha enseñado despues que se obtienen resultados mucho mas esactos quemando el filtro con el precipitado y restando despues del peso total el de las cenizas de aquel.

Cuando se tiene una reposicion de filtros del mismo tamaño, como antes hemos aconsejado, no hay que hacer mas que una sola determinacion del peso de las cenizas de muchos de ellos para conocer esactamente el de todos los de una misma clase. Se toman por ejemplo diez filtros, se calientan en una cápsula ó en un crisol ligeramente inclinado y se calcinan en él hasta que haya desaparecido el mas mínimo vestigio de carbon. Se pesan las cenizas, y su peso dividido por diez da por término medio el de las cenizas de un filtro.

Durante la calcinacion de los precipitados se debe tener el mayor cuidado:

1.° de no desperdiciar nada de materia.

2.° de que los precipitados que hayan de sufrir el calor rojo no se alteren en esta operacion.

3.° de que los filtros se calcinen perfectamente.

4.° de que no sean atacados los crisoles.

Pasemos ahora á examinar los dos métodos de calcinacion mejores entre todos los que estan en práctica, y veamos en que casos deberá emplearse preferen-

tamente cada uno de ellos, sin olvidarnos de que ante todo es necesario que el procedimiento que se elija llene las cuatro condiciones que hemos dicho arriba.

Antes de calcinar hasta el rojo un precipitado se debe desecar con el mayor esmero: siendo lo mas sencillo para ello dejarle espuesto en un sitio cálido, como por ejemplo en baño de arena, dentro del mismo embudo tapado con papel, y puesto sobre una vasija cualquiera.

§ 31.

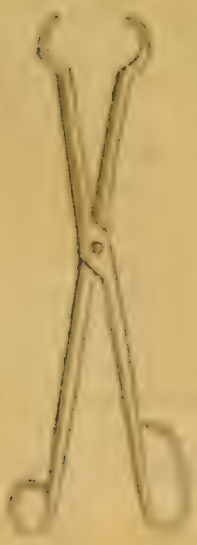
Primer método.

Se coloca sobre un papel glaseado el crisol en que se ha de echar el precipitado. Se saca del embudo el filtro que contiene este, hiere entre uno y otro: se pone en un papel y se comprime ligeramente el filtro por los lados para que se desprenda el precipitado, que se recibe en el crisol. Se desprenden despues todas las partículas que se quedan pegadas al filtro, envolviéndole con un papel, y se reunen en el crisol. En cuanto al filtro, se corta en seis ó diez pedazos con unas tijeras finas limpias, y calentando hasta el rojo la tapadera del crisol á la lámpara de Berzelius, se pone sobre ella los pedazos del filtro con unas tenacillas, y se dejan hasta que no presenten el menor resto de carbon.

Cuando tengamos que lavar precipitados que no sean enteramente insolubles en agua, como el fosfato amónico-magnesiano, se lavará el filtro de partículas salinas que frecuentemente dificultan su incineracion. Pero puede evitarse esto comprimiendo suavemente las masas carbonosas con una espátula de platino contra las paredes cónicas de la tapadera del crisol. Estas combustiones requieren mucha paciencia y deben conducirse con el mayor cuidado, porque con frecuencia se ve que el menor soplo de aire agita las partículas colocadas del filtro llevándose muchas de ellas á larga distancia.

Acabada la calcinacion se recojen con cuidado las cenizas del filtro y las que puedan haber caido en el papel glaseado sobre que se ha efectuado: y se echan en el crisol ajustando su tapadera y exponiéndole á un calor rojo progresivamente se va elevando hasta el rojo blanco. Despues de haberle llevado á esta temperatura por algun tiempo se le deja enfriar debajo de una campana sobre ácido sulfúrico concentrado, y se pesa luego que esté frio. Si el crisol no se ha pesado inmediatamente antes de la operacion, deberá pesarse despues de vacio. Siempre que el precipitado se desprenda con facilidad del crisol, y que sea posible separar hasta sus menores partículas con las barbas de una pluma, se puede pesar el crisol desde luego. Pero cuando hay precision de emplear disolventes para estraer de él el precipitado, se lavará primero con agua destilada, se calentará hasta el rojo y no se pesará hasta que esté frio. Para cojer el crisol cuando está candente y colocarle debajo de la campana sobre el ácido sulfúrico son muy á propósito unas tenacillas de laton ó de hierro como las que representa la figura 25.

Fig. 25.



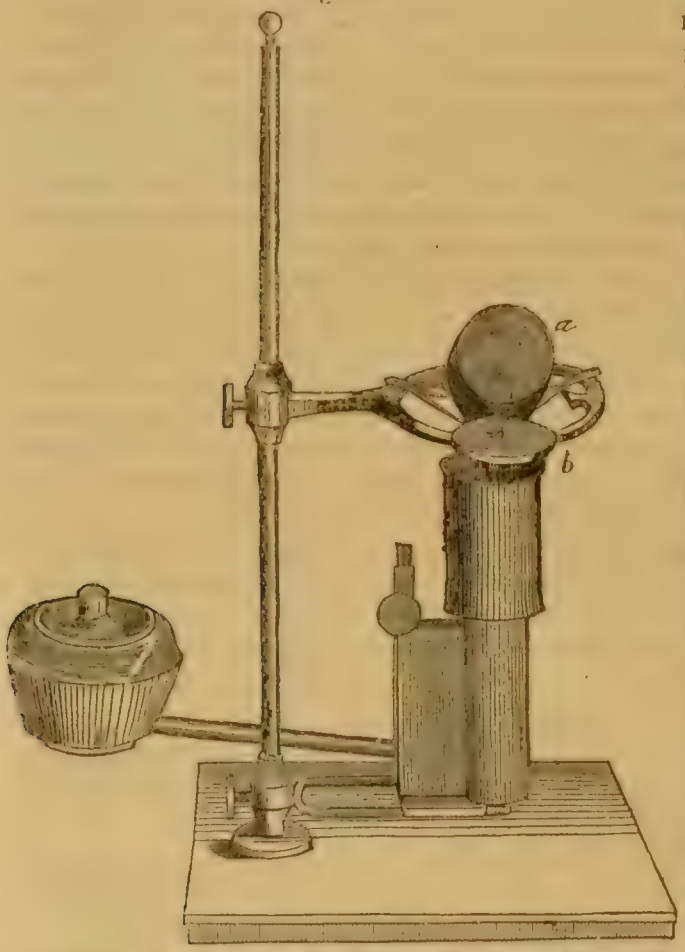
§ 32.

Segundo método.

Se echa el precipitado en el crisol operando segun hemos

dicho en el primer método sobre un papel glaseado para no perder nada de sustancia. Despues se dobla el filtro y se echa en el crisol sobre el precipitado. Se tapa y se calienta suavemente al principio y despues fuertemente hasta que el papel se carbonice del todo: entonces se quita la tapadera y se eleva la temperatura al calor rojo hasta quemar completamente el carbon. Para que esta combustion se haga con facilidad, se debe inclinar ligeramente el crisol y favorecer la entrada del aire en su interior echando un poco hácia atrás la tapadera y metiendo entre ella y el borde del crisol una lámina de platino, ó bien poniendo la tapadera *b* del crisol *a* delante de su boca como lo demuestra la figura 26.

Fig. 26.



Por lo demas las manipulaciones son las mismas en este método que en el anterior.

Hay otro tercer método de calcinacion del que nos valemos siempre que no es posible calcinar totalmente el precipitado, porque se quiere reservar parte de él para ulteriores indagaciones. Consiste este método en recojer el precipitado sobre un filtro de peso conocido desecado á 100°, secarlos juntos ú esta misma temperatura y pesarlos. Se pone en seguida cierta cantidad del precipitado en un crisol pesado de antemano: despues se calcina; y repesandole, la diferencia indicará la pérdida que ha sufrido esta fraccion de precipitado, y el cálculo nos dará la correspondiente á toda la masa. Operando del modo que vamos á describir podemos escusarnos de este método que requiere multiplicados pesos, siempre que la calcinacion no comunique al precipitado propiedades que impidan utilizarle del modo que se desee. Basta al efecto desprender el precipitado del filtro y quemar solo este sobre la tapadera del crisol: por cuyo medio se obtiene el precipitado perfectamente puro, pues que no se ha manchado con las cenizas.

Volvamos por un momento á las condiciones indicadas en el § 30 para el modo de dirigir las calcinaciones.

La *primera* exige que no se sometan directamente á la calcinacion los preci-

pitados húmedos, especialmente los que se vuelven muy porosos y ligeros cuando se secan: porque de hacerlo así, al desprenderse el vapor de agua podría arrastrar una cantidad apreciable de sustancia; como fácilmente suele suceder con el ácido silícico. Entre los cuerpos pertenecientes á esta clase se deben contar los que como los óxidos cúprico y férrico se transforman en masas muy duras por la desecacion: porque en el momento de calcinarlos, el agua contenida en su interior los hace saltar con ruido lanzándolos á larga distancia.

La *segunda condicion* se opone á la calcinacion fuerte de todos los precipitados que pueden perder á esta temperatura algunas de sus partes constituyentes, como se verifica con el carbonato cálcico que pierde el ácido carbónico. Por el contrario exige que se ataquen á un fuego tan violento como sostendo todos aquellos precipitados en que se quiere destruir algunas de sus partes constituyentes, tal es por ejemplo el fosfato magnésico-amónico: ó bien los que se quieren hacer pasar á un grado cualquiera de oxidacion, como el carbonato mercurioso, los diversos óxidos de manganeso, etc. Finalmente nos enseña que no debemos emplear el primer método de calcinacion siempre que se opere sobre precipitados susceptibles de reducirse en presencia del carbon como sucede con todas las combinaciones de plomo, de cobre, de cinc y el sulfato barítico.

En cuanto á la *tercera condicion* ya hemos dicho cómo se puede, en general, acelerar la combustion de los filtros, y ahora añadimos que humedeciéndolos con ácido nítrico se facilita en realidad esta con muy difícil. Inútil es decir que esta adicion de ácido no tiene lugar sino cuando no es capaz de alterar de modo alguno al precipitado. Para quemar con el ácido nítrico se humedece primero con él la masa carbonosa, después se desece y se calcina fuertemente, repitiendo esta operacion hasta destruir completamente el carbon. Tambien con el nitrato amónico se puede facilitar la combustion de los filtros; para lo cual se echa sobre el precipitado la sal disuelta en agua antes de secarle: y como esta sal se desece al mismo tiempo que el papel que está empapado de ella facilita en gran manera la combustion.

Siempre que á consecuencia de la *cuarta condicion* debamos evitar el uso de crisoles de platino nos atendremos á lo que hemos expuesto en los diferentes casos que hemos examinado en la análisis cualitativa.

CAPITULO II.

LOS REACTIVOS.

§ 44.

No volveremos á ocuparnos aquí de las *generalidades* aplicables á todos los *reactivos*, detalladas ya en el capítulo segundo de la *análisis cualitativa*. Solo trataremos de los reactivos empleados esencialmente para separar y dosificar los cuerpos: esplicaremos el modo de *prepararlos*, y su uso, como tambien los *procedimientos* conducentes á asegurarnos de su pureza.

Como muchos de ellos son los mismos que se emplean en la análisis cualitativa nos ceñiremos aquí á su simple enumeracion.

Respecto de los reactivos usados en análisis cuantitativa conservaremos la misma division, aunque imperfecta, que hemos admitido en la análisis cualitativa.

A. Reactivos por la via humeda.

I. Reactivos generales.

a. Reactivos empleados esencialmente como simples disolventes.

§ 34.

1. Agua destilada. (*V. Anal. cualit.*) P.ª 21.

Debemos cerciorarnos de su pureza.

El agua que se destila en vasijas de vidrio no puede utilizarse en muchos casos; como por ejemplo para determinar el grado de solubilidad de diversas sustancias poco solubles en este vehículo, porque deja siempre un ligero residuo cuando se la evapora hasta sequedad (V. la esper. n. 1). Hay muchas análisis en que es necesario hervir el agua para privarla del aire y del ácido carbónico.

2. Alcool. (*V. Anal. cualit.*) P.ª 21.

Se deben tener repuestos alcool y espíritu de vino de diferentes grados.

3. Eter.

El eter de las boticas puede utilizarse tal cual es. Se emplea muy rara vez como disolvente y con mas frecuencia mezclado con alcool para disminuir la afinidad que tiene este último con ciertas sustancias, como por ejemplo el cloro-platinato amónico.

b. Reactivos empleados esencialmente como disolventes químicos.

§ 35.

1. Clórido hídrico. (*V. Anal. cualit.*) P.ª 22.

Basta por lo general para la análisis el ácido de 1,12 de gravedad específica; sin embargo hay casos en que se debe emplear lo mas concentrado posible.

2. Acido nítrico. (*V. Anal. cualit.*) P.ª 22.

El ácido nítrico de 1,2 de peso específico es suficiente casi siempre para la análisis.

3. Acido nitro-nítrico. (*Acido nítrico fumante.*)

Preparacion. Se ponen en una retorta de suficiente capacidad dos partes de salitre puro y seco, y se echa encima una de ácido sulfúrico concentrado, bien sea por el orificio superior, si la retorta es tubulada, ó bien por un largo tubo de vidrio que entre por el cuello hasta la panza, cuando no hubiese proporcion de aquella. En todo caso debe tenerse especial cuidado de que no caiga nitro ni ácido en las paredes de la retorta porque resultaria un ácido impuro. Colocada en baño de arena se le adapta un recipiente que se mantiene frio, y se destila hasta sequedad á un fuego suave.

Examen. El ácido nítrico fumante debe estar todo lo mas concentrado que sea posible y no contener ácido sulfúrico ni materias sólidas.

Uso. Se emplea como disolvente y oxidante de los mas enérgicos principalmente para transformar el azufre en ácido sulfúrico y los súlfuros en sulfatos.

4. Agua regia. (*V. Anal. cualit.*)

5. Acido acético. (*V. Anal. cualit.*)

6. Cloruro amónico. (*V. Anal. cual.*)

c. Reactivos empleados esencialmente para la separacion en grupos de los cuerpos en general.

§ 36.

1. Acido sulfúrico.

a. Químicamente puro y concentrado.

Preparacion. Se echan en una buena retorta de vidrio 1 á 2 quilógramos de ácido sulfúrico del comercio: se coloca en un hornillo sobre un cono fuerte de palastro, fig. 28 *b*, del modo que se representa en la fig. 27, y se introduce en un recipiente sin cuello que debe llegar hasta la mitad de él. No se enloda y solo se cierra el gollete destinado para el tubo del recipiente con un embudito de vidrio. Se hace hervir suavemente, sosteniendo la ebulicion con ascuas colocadas al rededor del cono metálico: para precaver que por efecto de las corrientes de aire que suele haber en la mayor parte de los laboratorios el ácido sulfúrico destile con lentitud ó se rompa la retorta, conviene taparla con el cono fuerte de palastro fig. 28 *a* escotado en *a* para dar paso al cuello de la retorta. Este modo de destilacion indicado por M. Persoz es aplicable á todos los fluidos que dan saltos durante la ebulicion, los cuales se evitan por este método. Operando del modo que hemos indicado, la destilacion camina tranquilamente. Si se ve que se acelera, se la detiene cerrando el cenicero *a* del hornillo (fig. 27): Las primeras porciones contienen ácidos nítrico y clorídrico, por lo que se deben separar mudando el recipiente, y despues se continua la operacion hasta que hayan destilado como unas tres cuartas partes del ácido empleado.

Fig. 27

Fig. 28. *a*

Fig. 28. *b*

Usos. El ácido sulfúrico puro se debe dejar recibido cuando se apetece mas seguridad en una redoma de vidrio. Para su estudio mas completo V. la Anal. cualit.

b. Acido sulfúrico del comercio.

c. Acido sulfúrico diluido.

Se prepara mezclando con cuidado una parte de agua y una de ácido sulfúrico puro ó del comercio.

En la Analisis cuantitativa hemos explicado detalladamente los usos tan diversos del ácido sulfúrico en la análisis.

2. Súlfido hídrico.

a. Gaseoso.

Se prepara por el método que se ha indicado en la página 20 de la *Analisis cualitativa*. Para poder lavar y secar con facilidad el tubo que contiene el gas á los líquidos que hay que descomponer, se dispone de la manera que se indica en la fig. 29.

Fig. 29.

b. Solucion acuosa (*V. Anal cualit.*)

3. Sulfidrato amónico. (*V. Anal. cualit.*)

4. Súlfuro potásico. (*V. Anal. cualit.*)

5. Potasa. (Lejía de potasa cáustica pura.) (*V. Anal. cualit.*

6. Carbonato potásico. (*V. Anal. cualit.*)

7. Carbonato sódico. (*V. Anal. cualit.*)

Para usarle se disuelve una parte de esta sal anhidra en el agua. Frecuentemente se le prefiere al carbonato potásico para neutralizar ó precipitar ciertas sustancias.

8. Amoniaco. (*V. Anal. cualit.*)

9. Carbonato amónico. (*V. Anal. cualit.*)

10. Cloruro barítico.(*V. Anal. cualit.*)

11. Nitrato barítico. (*V. Anal. cualit.*)

12. Cianuro potásico. (*V. Anal. cualit*)

Este compuesto es de grande aplicacion para separar unos de otros los metales. Siempre que haya necesidad de la solucion de esta sal se debe preparar en el momento de usarla.

13. Nitrato argéntico. (*V. Anal. cualit.*)

14. Cloro. (*V. Anal. cualit.*) *P.ª 44*

II. Reactivos especiales por la via humeda.

a. Empleados esencialmente para la determinacion ó para la separacion de ciertas bazes.

§ 37.

1. Fosfato sódico. (*V. Anal. cualit.*)

2. Oxalato amónico. (*V. Anal. cualit.*)

3. Sucinato amónico.

Preparacion. Se hace una solucion acuosa de ácido succínico purificado disolviendole en ácido nítrico, y se satura lo mas esactamente que sea posible con amoniaco diluido en agua. Es mejor que la solucion esté ligeramente alcalina que ácida.

Usos. Sirve para aislar y precipitar el óxido férrico en una porcion de casos.

4. Agua de barita. (*V. Anal. cualit.*) *P.ª*

5. Carbonato cálcico.

Preparacion. Se calienta una solucion de cloruro cálcico puro y se precipita con carbonato amónico adicionado con amoniaco cáustico. Se deja sedimentar el precipitado que se forme: se lava con cuidado y se repone para el uso. Preparado de este modo tiene la forma de una papilla espesa que se debe conservar en una vasija bien tapada.

Usos. Sirve para separar el óxido férrico de otros óxidos que no precipita el carbonato cálcico.

6. Carbonato barítico.

Preparacion. Se prepara con el cloruro barítico del mismo modo que acaba-

nos de decir del carbonato cálcico con su cloruro. Tiene los mismos usos que él aunque se prefiere en muchas ocasiones.

7. Sulfato ferroso. (*V. Anal. cualit.*)

8. Oxido mercurioso. (*V. Anal. cualit.*)

Este oxido se emplea para descomponer el cloruro magnésico cuando se quiere separar la magnesia de los álcalis.

9. Cloruro mercúrico. (*V. Anal. cualit.*)

10. Cloruro estañoso. (*V. Anal. cualit.*)

11. Cloruro áurico. (*V. Anal. cualit.*)

12. Cloruro platínico. (*V. Anal. cualit.*)

13. Fluorhidrato silícico. (*V. Anal. cualit.*)

14. Acido tártrico. (*V. Anal. cualit.*)

15. Acido sulfuroso. (*V. Anal. cualit.*)

16. Cobre.

Preparacion. El cobre del comercio no es por lo general bastante puro para emplearlo en los análisis, exceptuando el chileno ó del Japon que por desgracia es bastante raro en el comercio. Por esta razon casi siempre tiene que prepararse el anteriormente, operacion muy fácil segun el procedimiento de Fuchs que consiste en precipitar una solucion de sulfato cúprico por medio de una lámina de hierro bien limpia. El metal precipitado de este modo se hierve con clórido hídrico para quitarle todo el hierro, despues se lava, se seca y se funde. El lingote resultante se reduce á láminas delgadas.

Examen. El cobre puro debe disolverse enteramente en el ácido nítrico formando una disolucion tan trasparente que no precipite ni se enturbie añadiendole un exceso de amoniaco, aun despues de pasar mucho tiempo. Si precipitase sería señal de que contiene *hierro, plomo, etc.* Tambien debe precipitar esta solucion con el clórido hídrico, lo cual sería indicio de que contenia *plata*. El clórido hídrico no debe precipitar todas las partes sólidas de modo que no quede nada disuelto.

Uso. Generalmente se usa este metal en análisis *indirectos*; como por ejemplo, para destilar el cobre que existe en un líquido, para conocer la cantidad de óxido férrico mezclado en una solucion con el óxido ferroso, etc.

17. Estaño.

Preparacion. Se funde el estaño de Malaca ó el estaño inglés en láminas y se vierte en cilindros. Cuando se pretende haber á la vez una de estas dos especies de estaño, se debe reducir por medio del hidrógeno potásico el óxido estánico puro, preparado mediante la oxidacion del estaño del comercio con el ácido nítrico. El precipitado obtenido por este medio, debe lavarse primero con el clórido hídrico y despues con agua pura.

El estaño solo se emplea para separar el antimonio del estaño cuando se hallan juntos en una misma mezcla, y para este fin pueden servir todos los estaños que disueltos en el clórido hídrico producen una solucion trasparente.

b. Empleados esencialmente para dosificar ó separar ciertos ácidos.

§ 38.

1. Acetato potásico. (*V. Anal. cualit.*) *Pª 39.*

2. Cloruro cálcico. (*V. Anal. cualit.*) *Pª 31.*

3. Fluoruro cálcico.

Empleamos en análisis cuantitativa este cuerpo para desalojar y dosificar el ácido bórico. Con este objeto solo se puede utilizar el espato fluor enteramente esento de ácido silícico, como lo es el del Derbyshire. El espato fluor impuro tambien se emplea en la preparacion del fluórido hídrico que usamos para descomponer la mayor parte de los silicatos.

Examen. Siempre que no estemos seguros de la pureza del fluoruro cálcico, debemos analizarle. Para ello se pesa una corta porcion de él reducido á polvo sutil, y se le añade un esceso de ácido sulfúrico concentrado. Se calienta la mezcla al principio suavemente y despues hasta el calor rojo hasta que no pierda nada de peso. Si se obtiene una cantidad de sulfato cálcico correspondiente á la de fluoruro empleado, podemos estar seguros de su pureza.

4. Cloruro magnésico. (V. *Anal. cualit.*)

5. Cloruro férrico. (*V. Anal. cualit.*)

6. Oxido plúmbico. (*V. Anal. cualit.*)

7. Acetato plúmbico neutro. (*V. Anal. cualit.*)

8. Cloruro paladioso. Pd Cl.

Se disuelve en agua regia el paladio del comercio ó el que se estrae de los minerales de platino por medio de procedimientos que no espondremos aqui porque nos alejarian demasiado de nuestro objeto. Se evapora la solucion hasta sequedad en baño de maria para desprender el esceso de ácido, y el residuo se disuelve en 20 partes de agua, se filtra si es necesario y se guarda para el uso. Esta solucion, que debe tener un hermoso color pardo, contiene no solo cloruro paladioso, sino tambien el paládico, que sin embargo no perjudica en manera alguna para la precipitacion del yodo, única aplicacion de esta sal.

9. Clórido arsenioso.

Preparacion. Se disuelve en caliente el ácido arsenioso vítreo ú opaco del comercio en clórido hídrico puro, y se conserva la solucion resultante.

Uso. El clórido arsenioso sirve para dosificar el súlfido hídrico.

B. Reactivos por la via seca.

§ 39.

1. Carbonato sódico. (*V. Anal. cualit.*)

2. Hidrato barítico. (*V. Anal. cualit.*)

3. Bisulfato potásico.

Preparacion. Se mezclan en un crisol de platino 87 partes de sulfato potásico neutro (cuya preparacion hemos dado en la *Anal. cualit.*) con 49 de ácido sulfúrico concentrado y puro. Se calienta suavemente la mezcla á el rojo incipiente

hasta que entre en fusion tranquila, y entonces se vacia en una cápsula de platino metida en agua fria. Despues que se haya enfriado la masa, se hace pedazos y se guarda para el uso en vasos bien tapados.

Usos. Sirve esta sal para descomponer ciertos compuestos naturales de los óxidos alumínico y crómico.

4. Nitrato potásico. (*V. Anal. cualit.*) Pág. 16.

5. Carbonato amónico sólido.

V. su preparacion en la *Anal. cualit.*

Se usa para transformar en sulfato neutro el bisulfato potásico.

6. Borax fundido.

Se calienta el borax cristalizado (V. su preparacion en la *Anal. cualit.*) en una cápsula de platino ó de porcelana hasta que deje de entumecerse. La masa esponjosa resultante se tritura para reducirla á polvo y se calienta en un crisol de platino hasta que entre en fusion completa. Entonces se vierte el líquido pastoso que resulta en una cápsula de porcelana, desprendiéndolo del crisol con una espátula de platino, y se parte en pedazos esta masa vítrea que se guarda en vasijas de vidrio bien tapadas.

Usos. Sirve para desalojar al calor rojo el ácido carbónico, y en general todos los ácidos volátiles á esta temperatura.

7. Hidrógeno.

Preparacion. Este gas se prepara con el cinc en granalla y el ácido sulfúrico diluido. Para obtenerlo químicamente puro, se debe hacer pasar por un tubo largo de vidrio lleno de ejemplos cardado empapado en una solucion de potasa cáustica, y por último por ácido sulfúrico concentrado. Rara vez hay que emplear el hidrógeno enteramente puro, bastando en la mayor parte de casos desembarazarle atravesar por un tubo lleno de cloruro cálcico ó por ácido sulfúrico.

Ensayos. El hidrógeno puro se conoce, entre otras llama pálida sin ruido, que si se la enfria colocando en su interior un fragmento de porcelana no debe tomar baño, ni depositar mas que agua para sin el menor indicio de acidez.

Usos. El hidrógeno se emplea con la mayor frecuencia en la reduccion de los óxidos, cloruros, súlfuros, etc.

8. Cloro.

Preparacion. V. la *Anal. cualit.* Este gas se purifica y se seca haciéndole pasar por ácido sulfúrico concentrado ó por un tubo lleno de cloruro cálcico.

Usos. Se emplea muy principalmente para preparar los cloruros con objeto de separar los volátiles de los que no lo son. También sirve para desalojar y destilar indirectamente el bromo y el yodo.

C. Reactivos para la análisis elemental orgánica.

§ 40.

1. Oxido cúprico.

Preparacion. Se ponen en una cápsula de porcelana batiduras de cobre puro y se echa encima el suficiente ácido nítrico tambien puro para hacer una pasta es-

pesa. Luego que ha concluido la efervescencia, se calienta suavemente la masa en baño de arena en el que se deja secar enteramente. Se desprende despues de la cápsula la sal básica resultante y se pone en un crisol de Hesse en el que se calienta al rojo incipiente hasta que no se desprendan vapores rutilantes de ácido nitro-nítrico, lo que se conoce desde luego por el olor, y mejor aun tomando un poco de la masa calcinada, calentándola al rojo en un tubo de vidrio, y tapando la abertura con el dedo, en cuya disposicion mirando el tubo en sentido perpendicular se descubre el menor vestigio de estos vapores.

Para que la sal se descomponga con igualdad en todo el crisol se debe revolver la masa de cuando en cuando con una varilla de vidrio caliente.

Enfriado el producto de la calcinacion se reduce á polvo sutil y se conserva en vasijas de vidrio bien tapadas. Es muy conveniente dejar en el crisol un poco del óxido y esponerle de nuevo á un calor tan fuerte como sea posible: despues se parte en pedacitos y se guarda aparte sin pulverizar.

Exámen. El óxido cúprico debe presentarse en forma de polvo compacto, pesado y de un negro bien pronunciado: calentado hasta el rojo no debe desprender agua ni ácido nitro-nítrico, ni tampoco ácido carbónico procedente de las partículas carbonosas que suelen caer en el crisol durante la calcinacion. Sometido á una calcinacion violenta debe aparecer duro y de color gris oscuro.

Usos. Sirve este óxido para oxidar el carbono y el hidrógeno de las sustancias orgánicas: en cuya metamórfosis el óxido pasa á protóxido ó á metal segun que pierde la mitad ó todo su oxígeno. Calcinado á una temperatura elevada es muy útil para la combustion de los fluidos volátiles.

El óxido cúprico aunque haya servido no por eso se pierde, pues se le puede revivificar tratándole por el ácido nítrico absolutamente del mismo modo que hemos dicho antes hablando de las batiduras de cobre. Cuando contiene cenizas térreas ó alcalinas se debe lavar, antes de tratarle con el ácido concentrado, con ácido nítrico muy diluido y en frio, y despues con agua destilada.

2. Cromato plúmbico.

Preparacion. Se hace una solucion de acetato plúmbico y se acidifica con un poco de ácido acético, filtrándola si fuese necesario. Se la descompone con un esceso de bicromato potásico: se lava el precipitado por decantacion y despues echándole sobre un lienzo fino hasta que el agua de locion pase pura. Se seca, se pone en un crisol de Hesse y se calienta hasta fundirle al rojo vivo: entonces se vierte en una piedra ó en una plancha de hierro, se hace pedazos y se muele hasta reducirle á un polvo sumamente fino que se guarda para el uso.

Exámen. El cromato plúmbico es un polvo pesado de color amarillo-pardusco sucio. Calentado hasta el calor rojo no debe desprender agua ni ácido carbónico, pues esto indicaria que contenia sustancias orgánicas.

Uso. El cromato plúmbico sirve como el óxido cúprico para quemar las materias orgánicas, en cuya operacion pasa al estado de cromato bi-plúmbico y aun al de óxido crómico. Igualmente sufre la misma descomposicion calentándole solo á una temperatura mas alta que su punto de fusion. Por esta útil propiedad se debe sustituir el cromato plúmbico al óxido cúprico siempre que hay que quemar sustancias difícilmente combustibles.

El cromato plúmbico que ya ha servido puede utilizarse segunda vez despues

de lavado, si fuese necesario; bastando para ello fundirle y tratarle como el cromato puro.

3. Clorato potásico.

El del comercio es bastante puro. Se calienta en una cápsula de porcelana, y luego que está enteramente fundido se vierte la masa en otra cápsula caliente. Después de frio se parte en pedazos y se conserva en vasijas bien tapadas.

Uso. Como esta sal pierde todo su oxígeno cuando se calienta, se emplea para quemar las sustancias orgánicas difíciles de quemar. Mas adelante indicaremos el modo de usarla.

4. Cal sodada.

Preparacion. Se hace una lejía de sosa cáustica con el carbonato sódico cristalizado del comercio siguiendo el mismo procedimiento que hemos indicado para preparar la potasa cáustica. Se gradúa su densidad, y se evapora esta lejía de la mejor que sea posible hasta que haya dos partes de esta para una de sosa cáustica contenida en la solucion. Se calienta la mezcla en un crisol de Hesse manteniéndolo por algun tiempo al rojo incipiente. Se pulveriza finamente la masa saliente todavia y se conserva el polvo en vasijas de vidrio bien tapadas.

Examen. La cal sodada no debe hacer efervescencia demasiado violenta cuando se la trata con un exceso de ácido hídrico. La prueba esencial á que se la debe someter consiste en calentarla hasta el rojo con azúcar, en cuya operacion no debe dar el menor indicio de amoniaco.

Uso. Sirve esta mezcla para analizar las materias orgánicas azoadas. Mas adelante desarrollaremos la teoria de su accion.

5. Bicarbonato sódico.

Hay un método de dosificar el ázoe de las sustancias orgánicas, en el cual se emplea el bicarbonato sódico para producir ácido carbónico que echa fuera del tubo de análisis todo el aire atmosférico que contenga. El del comercio es suficiente al intento; pero se debe procurar que esté bien seco.

6. Torneaduras de cobre.

Se mandan hacer á un latonero cualquiera que emplee al intento cobre escojido, y son mas propósito si pueden usar si estan bien brillantes, limpias y sin mezcla de sustancias orgánicas. Cuando ya han servido y estan ennegrecidas ó sucias se deben exponer al calor rojo en un crisol destapado en contacto del aire hasta que se vuelvan negras. Se llena en seguida con ellas un tubo de vidrio ó de porcelana por el que se hace pasar una corriente contínua de hidrógeno seco; y cuando todo el aire atmosférico ha salido del aparato se calienta el tubo al calor rojo por toda su longitud hasta conseguir su perfecta reduccion. Despues se quita el fuego y se deja enfriar sin suspender la corriente de hidrógeno para evitar la reoxidacion, y cuando estan frias se conservan resguardándolas del polvo.

Uso. Las torneaduras de cobre se usan para dosificar el ázoe, en cuya operacion sirven reduciendo el óxido nítrico que puede formarse en tales circunstancias.

7. Potasa.

a. Lejia de potasa.

Preparacion. Se hace en frio una lejia de potasa cáustica suficientemente diluida empleando al efecto potasa buena. Se decanta el líquido claro que se evapora con rapidez en una caldera de fundicion hasta que tenga una densidad de 1,27, y entonces se echa esta lejia caliente en un frasco que se tapa y se deja en reposo para que se sedimente; en seguida se decanta el líquido claro y se conserva para el uso.

b. Hidrato potásico sólido.

Preparacion. Se evapora á fuego fuerte en una cápsula de plata la lejia preparada como se ha dicho en *a*, hasta que entre en fusion el hidrato que tenia disuelto. Cuando fluye á la manera de un aceite y empiezan á salir nubes blancas, se vacia sobre una plancha de hierro y se parte en pedazos que se guardan todavia calientes en un frasco tapado esactamente.

Usos. La lejia de potasa cáustica sirve para absorver el ácido carbónico cuyo peso queremos determinar. Con frecuencia se añade al aparato lleno de lejia, un tubo con hidrato potásico sólido, con objeto de que retenga hasta los últimos vestigios de ácido carbónico que hubieran podido no ser absorvidos por el primero.

8. Cloruro cálcico.

a. En bruto y fundido.

Preparacion. Se pone en digestion en agua caliente el residuo de la preparacion del amoniaco que se reduce á cloruro cálcico y cal; se filtra y se evapora esta solucion hasta sequedad en una paila de fundicion. El producto se funde en un crisol de Hesse, se vacia cuando está caliente, y se parte en pedazos que se conservan en vasijas tapadas herméticamente.

b. Puro y evaporado hasta sequedad.

Preparacion. Se disuelve en agua el cloruro cálcico preparado segun hemos dicho en *a*. Se filtra la solucion, y se neutraliza con algunas gotas de clórido hídrico si está alcalina. En seguida se evapora hasta sequedad en una cápsula de porcelana que se deja despues por algunas horas en el baño de arena á un calor como de 200° C. Resulta de aqui una masa blanca y porosa, cuya fórmula es Ca Cl + 2Aq.

Usos. El cloruro cálcico en bruto y fundido sirve para desecar los gases: el purificado se emplea para absorver y pesar el agua procedente de la combustion del hidrógeno de las sustancias orgánicas. Su solucion acuosa no debe ser alcalina.

CAPÍTULO III.

Formas y combinaciones que se dan á los cuerpos para separarlos unos de otros y para dosificarlos.

§ 41.

Asi como no es posible emprender una análisis cualitativa, cuando se desconoce el modo de comportarse los cuerpos en presencia de los reactivos; asi tambien es imposible llevar á buen término una análisis cuantitativa, cuando no se tiene

un perfecto conocimiento de la naturaleza de las combinaciones en que se debe hacer entrar cada una de las partes constituyentes de la sustancia analizable, para poder aislarlas y averiguar su peso. Este estudio comprende el conocimiento de las propiedades y el de la composicion de las diversas combinaciones de un cuerpo. Estas propiedades de estos los que mas importa conocer son; su modo de obrar sobre los disolventes, su accion sobre el aire, y la manera de conducirse cuando se calientan hasta el calor rojo.

Podemos decir en general, que una combinacion es tanto mas apropósito para la dosificacion cuanto es mas inalterable, y resiste mejor al aire y á una temperatura muy elevada.

La composicion de los cuerpos se espresa ó bien en centésimas, ó en fórmulas: estas últimas tienen la ventaja de poder retener con fatilidad la composicion de las sustancias mas complejas.

Un compuesto definido será tanto mas á propósito para la determinacion del peso de una de sus partes constituyentes cuanto mayor sea la cantidad de esta parte que entre en su composicion: porque repartiéndose sobre la masa muy considerable de materia con que esta combinada todos los riesgos de error que provienen de defectos en el modo de operar ó de pesar, son menos sensibles estos errores. Por consiguiente es indudablemente mejor, prescindiendo de consideraciones de diversa naturaleza, dosificar el azoe en forma de cloro-platinato amónico que no en la de cloruro amónico, puesto que 100 partes del primero no representan mas que 6,28 de azoe, al paso que otras 100 del segundo representan 26,2.

Supongamos que despues de quemar una materia orgánica con cuanta exactitud sea posible, hemos obtenido de 0,300 gr. de sustancia 1,000 gr. de cloro-platinato amónico. Como ya sabemos que 100 partes de cloro-platinato contienen 6,28 de azoe, deduciremos que 1,000 contendrán 0,0628. Pero como esta cantidad de azoe proviene de 0,300 de materia; calculando en centésimas partes hallaremos que 100 de la sustancia analizada encierran 20,93 de azoe.

Esta cuestion la comprobaremos haciendo otra segunda en la que dosificaremos el azoe en forma de cloruro. Si operamos con todo el cuidado posible obtendremos de 0,300 de materia 0,2196 de cloruro amónico, correspondiente á 0,0628, de azoe, ó sea á 20,93 por 100 del peso de la sustancia empleada.

Admitiendo que en una y otra de estas análisis se haya cometido un error de diez milígramos, obtendríamos en este caso en vez de 1,000 de cloro-platinato amónico 0,990, correspondientes á 0,062172 de azoe, que en centésimas dá 20,72. La pérdida será por consiguiente igual á 20,94—20,72=0,21. En el segundo caso obtendremos en vez de 0,2196 de cloruro amónico 0,2296 que corresponden á 0,0661 de azoe, y calculando sobre este dato encontraremos que la sustancia contiene 20,05 de azoe. Se habrá por consiguiente perdido 0,88.

De manera, que un defecto igual habrá ocasionado en el primer procedimiento de análisis un error de 0,21 y en el segundo de 0,88.

Dada esta rápida ojeada sobre las propiedades que deben tener las combinaciones de los cuerpos que se quieren pesar con exactitud; pasemos á examinar especialmente cada una de ellas. Inútil es decir que al ocuparnos de un cuerpo en particular, no trataremos de todos aquellos de sus compuestos susceptibles de pesarse, sino solo de los que sean mas apropósito para la dosificacion; por cuyo motivo estan generalmente en uso.

La naturaleza del objeto nos impone el deber de indicar las diversas propiedades físicas de los cuerpos, tales cuales son en el momento de la análisis: ocupandonos esclusivamente de las que son indispensables para comprender bien el procedimiento analítico.

A. Formas y combinaciones de las bases bajo las cuales se aislan ó dosifican.

Bases del primer grupo.

§ 42.

1. Potasa.

Las combinaciones de esta base mas á propósito para el peso son el *sulfato, el nitrato, el cloruro y el cloro-platinato.*

a. El sulfato potásico cristalizado, se presenta en pequeños prismas cuadriláteros de base oblícua, ó en pirámides dobles exágonas. Tal cual se requiere para las análisis, tiene siempre el aspecto de una masa salina blanca.

Aunque es bastante soluble en agua, es casi absolutamente insoluble en alcool absoluto: el que contiene ácido sulfúrico le disuelve algun tanto (esp. núm. 2). No tiene accion sobre los colores vegetales y es inalterable al aire. Calentado, decrepita dejando volatilizar el agua que retiene mecánicamente. Cuando se le ha desecado antes de esponerle á una temperatura elevada, decrepita con menos fuerza; el calor rojo mas violento le funde, pero sin descomponerle ni volatilizarle.

Composicion:	$KO = 588,94$.	54,08
	$SO_3 = 500,00$.	45,92
	1088,94.	100,00

El bisulfato potásico $KO, SO_3 + HO, SO_3$ que se obtiene cuando se evapora hasta sequedad el sulfato neutro con un esceso de ácido sulfúrico libre, se funde á un calor suave, y al rojo pierde la mitad de su ácido sulfúrico y el agua que le servia de base. Esta descomposicion no es completa sino cuando el calor rojo es muy violento y sostenido por largo tiempo

El bisulfato se transforma fácilmente en sal néutra calentandole en una atmósfera de carbonato amónico, que se produce echando sobre el bisulfato cuando el crisol esta á la temperatura del rojo oscuro un fragmento de carbonato amónico puro, tapando el crisol al momento y activando el fuego hasta que toda la sal amónica haya desaparecido. Si la sal, siendo antes fusible, se convierte en una masa enteramente sólida y dura, aun al rojo incipiente, es señal de que la transformacion ha sido completa.

b. El *nitrato potásico* cristaliza por lo comun en prismas largos surcados en toda su longitud. El que se obtiene en las análisis tiene la forma de una masa salina blanca. Es muy soluble en agua, insoluble en el alcool absoluto y muy poco soluble en el espíritu de vino. No altera los colores vegetales. Es inalterable al aire. Cuando se calienta se funde á un calor bastante inferior al rojo sin alterarse, ni variar de peso: á una temperatura mayor desprende oxígeno transformándose en nitrito, y si aun se aumenta mas el calórico se reduce á potasa cáustica y sobreóxido potásico, desprendiendo oxígeno y azoe.

Composicion:	$KO = 588,94$.	46,59
	$NO_5 = 675,25$.	53,41
	1264,19.	100,00

c. El *cloruro potásico* cristaliza en cubos frecuentemente prolongados en co-

lumnas, rara vez en octaedros; para dosificarlo se usa cristalizado ó amorfo. Es muy soluble en agua: insoluble en alcool absoluto y muy poco soluble en espíritu de vino. No ejerce accion sobre los colores vegetales y es inalterable al aire. Cuando no está bien seco decrepita al calentarlo dejando desprender toda el agua que retiene mecánicamente. Espuesto al rójo oscuro se funde sin alterarse y sin variar de peso: á un calor mas fuerte se volatiliza en forma de humos blancos tanto mas abundantes cuanto mas fácil acceso tiene con él el aire (esp. núm. 3.)

Composicion:	K = 488,95. . . .	52,45
	Cl = 443,20. . . .	47,55
	932,15. . . .	100,00

d. El *cloro platinato potásico* se presenta en octaedros pequeños de color amarillo rojizo, ó en polvo amarillo de limon. Es poco soluble en agua fria y bastante en la caliente: insoluble en el alcool absoluto y poco soluble en el espíritu de vino; necesitándose 12083 partes del primero para disolver una parte de él, al paso que bastan 3775 de espíritu de vino de 76° cent. y 1038 del de 55° (esp. núm. 4, *a*). La presencia del cloruro hídrico aumenta mucho su solubilidad (esp. núm. 4, *b*). Se disuelve completamente en la potasa cáustica constituyendo una solucion amarilla. Calentado á 100° en contacto del aire no se altera. Calcinado al calor rojo pierde todo el cloro que estaba en combinacion con el platino, de manera que se obtiene una mezcla de cloruro potásico y de platino metálico. Sin embargo esta descomposicion no es enteramente completa, quedando siempre indicios de cloroplatinato sin alterar: pero si se ayuda con una corriente de hidrógeno se descompone totalmente.

Composicion:	K = 488,94. . .	16,02	KCl = 932,14. . .	30,54	
	Pt = 1233,50. . .	40,42	$PtCl_2$ = 2119,90. . .	69,46	
	3Cl = 1329,60. . .	43,56			
	3052,04. . .	100,00	3052,04. . .	100,00	

§ 43.

2. Sosa.

Esta base generalmente se dosifica en forma de *sulfato, nitrato, cloruro* ó *carbonato sódicos.*

a. El *sulfato sódico* neutro anhidro es un polvo ó una masa blanca muy friable, muy soluble en agua, casi insoluble en el alcool absoluto, algo mas si se le añade un poco de ácido sulfúrico, y mas aun en el alcool acuoso (esp. núm. 5). No altera los colores vegetales: espuesto en una atmósfera húmeda atrae bastante el agua (esp. núm. 6). No cambia de forma á un calor suave, pero al rojo se funde sin perder nada de peso.

Composicion:	NaO = 387,17. . . .	43,64
	SO_3 = 500,00. . . .	56,36
	887,17. . . .	100,00

El bisulfato sódico $NaO, SO_3 + HO, SO_3$ que resulta cuando se evapora hasta sequedad el sulfato neutro con un esceso de ácido sulfúrico libre se funde á un calor suave. Se le puede transformar en sulfato neutro por el método indicado respecto del bisulfato potásico.

b. El nitrato sódico cristaliza en romboedros obtusos. El que se somete á la análisis casi siempre tiene la forma de sal amorfa blanca. Es muy soluble en agua, poco en espíritu de vino, y casi insoluble en alcool absoluto. No tiene accion sobre los colores vegetales. Es inalterable en una atmósfera seca, pero atrae el agua si está muy húmeda. Se funde sin descomponerse á un calor muy inferior al rojo: á una temperatura elevada esperimenta el mismo género de descomposicion que el nitrato potásico, § 42, *b* (V. la esp. núm. 7).

Composicion:		
	$NaO =$ 387,17. . . .	36,44
	$NO_5 =$ 675,25. . . .	63,56
	1062,42. . . .	100,00

c. El cloruro sódico cristaliza en cubos, en octaedros y en pirámides cuadriláteras huecas. En las análisis se obtiene muchas veces en masa salina amorfa. Es muy soluble en agua, poco en espíritu de vino, y casi insoluble en alcool absoluto. No ejerce accion sobre los colores vegetales. En una atmósfera húmeda atrae lentamente los vapores acuosos (esp. núm. 8). Cuando se calienta sin desecarle antes, decrepita abandonando el agua que retiene mecánicamente. Al calor rojo se funde sin descomponerse: al rojo blanco y aun al rojo vivo, en contacto del aire se volatiliza en forma de humos blancos (V. esp. núm. 9).

Composicion:		
	Na = 287,17. . . .	39,32
	Cl = 443,20. . . .	60,68
	730,37	100,00

d. El carbonato sódico anhidro es un polvo blanco ó una masa salina muy friable. Es soluble en agua é insoluble en alcool: fuertemente alcalino: atrae lentamente la humedad del aire. Al calor rojo violento se funde sin descomponerse ni volatilizarse.

Composicion:		
	$NaO =$ 287,17.	51,08
	$CO_2 =$ 275,00.	48,92
	562,17	100,00

§ 44.

B. Amoniaco.

Los compuestos de esta base mas apropósito para dosificarla son: *el cloruro y el cloro-platinato amónicos.*

Tambien se determina á veces su peso calculándole por el volúmen de azoe que produce.

a. El cloruro amónico cristaliza en cubos, en octaedros, y con mas frecuencia en una especie de plumas. Para la análisis siempre se presenta en masa salina amorfa y blanca. Es muy soluble en agua, poco en el espíritu de vino, no tiene accion sobre los colores vegetales y es inalterable al aire. Cuando se evapora en baño de arena una solucion de cloruro amónico pierde un poco de amoniaco, y se vuelve algo ácida: la pérdida que esperimenta la sal es muy insignificante (V. esp. núm. 10). Calentado el cloruro amónico á 100.° C, no se altera su peso ó si acaso muy ligeramente (V. la misma esp.) Si se aumenta la temperatura se volatiliza rápidamente sin descomponerse.

Composicion:		
	NH_4 = 223,25. . . .	33,69
	Cl = 443,20. . . .	66,31
	668,45	100,00
ó bien	NH_3 = 212,75.	31,83
	ClH = 455,70.	68,17
	668,45	100,00

2. *El cloro-platonato amónico* se presenta en polvo pesado, de color amarillo de limon, ó bien en cristales octaédricos, duros, de color amarillo vivo. Es poco soluble en agua fria, y bastante mas en la caliente. Se disuelve en 2623 partes de alcool absoluto, en 1400 de espíritu de vino de 76° centes. y en 605 del de 33° centes. Si el alcool tiene algun ácido libre disuelve mas de esta sal (asp. núm. 11). A los 100° C. es inalterable el aire. Calentado al color rojo se descompone desprendiendo cloro y cloruro amónico: el platino queda puro en forma de una masa porosa á que se le dá el nombre de *esponja de platino* ó *platino esponjoso*.

I.			II.	
Composicion:	NH_4 = 223,25..	8,08	NH_4Cl = 668,45. . .	23,97
	Pt = 1233,50..	44,24	$PtCl_2$ = 2119,90. . .	76,03
	Cl = 1329,60..	47,68		
	2788,35..	100,00	2788,35. . .	100,00

III.			IV.	
NH_3 = 212,75. . .		7,63	N = 175,25. . . .	6,28
ClH = 455,70. . .		17,34	H_4 = 50,00. . . .	1,79
$PtCl_2$ = 2119,90. . .		76,03	Cl_5 = 1329,60. . . .	47,69
			Pt = 1233,50. . . .	44,24
2788,35		100,00	2788,35	100,00

c. *El azoe* es un gas inodoro, incoloro é insípido, susceptible de mezclarse con el aire sin darle color. No ejerce accion sobre los colores vegetales: pesa 0,9706 comparado con el aire. Es mas que un litro y pesa en decímetro cúbico de él gram. 1,2609 á la temperatura de 0° C. y presion de 0,76 metr. Es poco soluble en agua, pues que 1 — 10 de esta disuelven 24 volúmenes de aquel para obtener uno de azoe.

Bases del segundo grupo.

§ 45.

1. Barita.

La barita se halla bajo la forma de *sulfato*, *carbonato* y *fluosilicato* barítico.

a. *El sulfato barítico artificial* es un polvo blanco muy sutil, casi absolutamente insoluble en agua fria ó caliente, aunque parece algo soluble si se le añade un ácido libre. Es inalterable al aire, aun al calor rojo: pero si se calienta á esta temperatura con carbon se transforma en sulfuro barítico, cuya reduccion solo tiene lugar cuando no hay contacto del aire.

Composicion:		
	BaO = 954,85. . . .	65,64
	SO_3 = 500,00. . . .	34,36
	1454,85	100,00

b. El carbonato barítico artificial es un polvo blanco, soluble en 14137 partes de agua fria y en 15421 de agua hirviendo (esp. núm. 12). Es mucho mas soluble en las soluciones de cloruro y de nitrato amónico, de las que le precipita el amoniaco cáustico. El agua saturada de ácido carbónico le disuelve transformándole en bicarbonato barítico. Es casi absolutamente insoluble en agua que contenga una mezcla de amoniaco cáustico y de carbonato amónico, pues que se necesitan 141000 partes de esta mezcla para disolver una de carbonato barítico. La solucion de esta sal es ligeramente alcalina. No se altera ni al aire, ni al calor rojo. Calentado con carbon se transforma en barita cáustica desprendiendo óxido carbónico.

Composicion:	$BaO = 954,85$.	77,64
	$CO_2 = 275,00$.	22,36
	1229,85	100,00

c. El fluosilicato barítico, que por lo general afecta la forma de un polvo cristalino, se presenta á veces en cristalitos duros é incoloros. Es soluble en 3800 partes de agua fria, y algo mas en la caliente (esp. núm. 14). Se disuelve mucho mas en agua cargada de clórido hídrico (esp. núm. 15). Es inalterable al aire á 100° C, pero al calor rojo se descompone en fluórido silícico que se desprende y en fluoruro barítico fijo.

Composicion:	$Ba\,Fl = 1090,56$.	62,43
	$Si\,Fl_2 = 656,30$.	37,57
	1746,86	100,00
O bien	$Ba = 854,85$.	48,94
	$Si = 184,88$.	10,58
	$Fl_3 = 707,13$.	40,48
	1746,86	100,00

§ 46.

2. Estronciana.

Esta base se dosifica en forma de *sulfato ó de carbonato*.

a. El sulfato estróncico artificial es un polvo blanco, soluble en 6895 partes de agua fria y en 9638 de agua hirviendo (esp. núm. 16): es menos soluble en el agua acidulada con el ácido sulfúrico, pues se necesitan de 11 á 12000 partes para disolver una de dicha sal (esp. núm. 17). Es soluble en una solucion de cloruro sódico, de la que le precipita el ácido sulfúrico. Es casi totalmente insoluble en el alcool absoluto y en el espíritu de vino. No altera los colores vegetales. Es inalterable al aire y al calor rojo, pero al rojo blanco se funde sin descomponerse. Calentado sin contacto del aire se transforma en súlfuro estróncico.

Composicion:	$SrO = 645,60$. . . .	56,35
	$SO_3 = 500,00$. . . .	43,65
	1145,60	100,00

b. El carbonato estróncico artificial es un polvo que no tiene consistencia, suave al tacto y blanco. Se disuelve á la temperatura ordinaria en 18015 partes de agua (esp. núm. 18); pero si esta contiene amoniaco es menos soluble aun (esp. núm. 19). Se disuelve facilmente en las soluciones de cloruro y de nitrato

amónicos, de las que le precipita el amoniaco. El agua cargada de ácido carbónico la disuelve transformándole en bicarbonato. Su solucion es debilmente alcalina. Es inalterable al aire é infusible al rojo débil; pero á una temperatura escesivamente alta se funde el carbonato estrónocico perdiendo poco á poco su ácido carbónico. Calentado al rojo con carbon se convierte en estroncíana cáustica desprendiendose óxido de carbono.

Composicion: $SrO = 645{,}60$. . . . 70,12
$CO_2 = 275{,}00$. . . . 29,88

920,60 — 100,00

§ 47.

B. Cal.

Esta base se dosifica en estado *de sulfato ó de carbonato*. Para darle esta última forma se la precipita por lo comun en estado de oxalato.

a. El sulfato cálcico anhidro artificial se presenta en polvo blanco y ligero. Es soluble en 450 partes de agua á la temperatura ordinaria, y en 460 á 100° C. (Poggiale.) Lo es aun mas en el agua adicionada con cloruro amónico, sulfato sódico ó cloruro sódico. La solucion acuosa de yeso no tiene accion sobre los colores vegetales. Es casi absolutamente insoluble en alcool anhidro y en el espíritu de vino. Espuesto al aire atrae fuertemente la humedad: es casi inalterable al rojo oscuro; pero se funde sin descomponerse al rojo vivo. Calentado con carbon sin el contacto del aire se convierte en súlfuro cálcico.

Composicion: $CaO = 350{,}00$. . . . 41,18
$SO_3 = 500{,}00$. . . . 58,82

850,70 — 100,00

b. El carbonato cálcico artificial es un polvo blanco muy tenue. Es soluble en 10601 partes de agua fria (esp. núm. 20) y en 8534 de agua hirviendo (esp. número 21), cuya solucion apénas es sensiblemente alcalina. El agua adicionada con amoniaco y carbonato amónico, disuelve todavía menos de esta sal, puesto que se necesitan 21000 partes para disolver una de carbonato cálcico, en cuya liquida no produce precipitado el oxalato amónico. El cloruro y el nitrato amónicos aumentan su solubilidad en el agua, y el amoniaco precipita el carbonato cálcico de estas disoluciones. Tambien las sales potásicas y sódicas aumentan la solubilidad de esta sal. El agua saturada de ácido carbónico disuelve el carbonato cálcico convirtiéndole en bicarbonato. Es inalterable al aire á la temperatura de 100° y al rojo incipiente; pero á un grado mas elevado pierde el ácido carbónico especialmente cuando el aire puede actuar sobre ella libremente; y queda por residuo cal cáustica. Sin embargo no se puede transformar enteramente el carbonato cálcico en cal cáustica en un crisol de platino espuesto á la llama de alcool de doble corriente (esp. núm. 23.) Calentado hasta el calor rojo con carbon se descompone fácilmente el carbónato cálcico, reduciéndose á cal cáustica y óxido carbónico que se desprende.

Composicion: $CaO = 350{,}00$. . . . 56,00
$CO_2 = 275{,}00$. . . . 44,00

625,00 — 100,00

c. El oxalato cálcico es un polvo blanco muy sutil, casi absolutamente insoluble en el agua; es muy poco soluble en el agua adicionada con los ácidos oxálico y acético. Las sales amoniacales no influyen en su solubilidad. Los ácidos fuertes tales como el nítrico y el clorídrico, disuelven con facilidad el oxalato cálcico. Los álcalis le precipitan de estas soluciones sin descomponerle, lo mismo que los oxalatos, y acetatos alcalinos, cuando el esceso de ácido mineral no es muy considerable. Es inalterable al aire y á 100° C; y cuando se ha desecado á esta temperatura presenta la composicion siguiente (esp. núm. 24).

CaO = 350,00.	. . .	38,36
C_2O3 = 450,00	. .	49,32
1aq = 112,50.	. . .	12,32
912,50		100,00

Entre los 180° y 200° centígrados pierde su agua el oxalato cálcico sin descomponerse, pero á una temperatura algo mas elevada, aunque inferior al rojo oscuro se descompone en óxido carbónico y en carbonato cálcico. Aunque durante esta descomposicion no se forma un depósito de carbon, el polvo, que al principio era blanco, se vuelve gris, pero recobra su blancura primitiva continuando la calcinacion. Cuando el oxalato cálcico está en pedazos segun que sale al desprenderle del filtro, se puede juzgar de la marcha de la operacion, y saber cuando está concluida, por la aparicion y desaparicion de este color gris. Si la calcinacion se ha conducido bien, el residuo es un carbonato cálcico que no contiene el menor indicio de cal cáustica.

§ 48.

4. Magnesia.

Las combinaciones de esta base que se usan para dosificarla son el *sulfato*, el *pirofosfato* y el *óxido magnésico puro*. Para reducir esta tierra á estado de fosfato, se la precipita en forma de fosfato magnésico-amónico.

a. El *sulfato magnésico* anhidro de que nos servimos para la dosificacion de la magnesia es una masa blanca y opaca, muy soluble en agua, casi insoluble en alcool absoluto, y aun en el espíritu de vino. No ejerce accion sobre los colores vegetales, atrae con rapidez la humedad del aire, es inalterable al rojo debil y solo se descompone parcialmente á una temperatura muy elevada, perdiendo entonces parte de su ácido, de modo que no es ya enteramente soluble en agua (esp. núm. 25).

Composicion: MgO = 257,75.	. . .	34,01
SO_3 = 500,00.	. . .	65,99
757,75		100,00

b. El fosfato magnésico amónico básico es un polvo blanco cristalino, soluble en 15293 partes de agua á la temperatura ordinaria (esp. núm. 26). Es mucho menos soluble en el agua adicionada con el amoniaco, pues que para disolver una parte de él se necesitan 45,000 de esta (esp. núm. 27). El cloruro amónico aumenta algun tanto la solubilidad de esta sal en el agua (esp. núms. 28 y 29). Los fosfatos alcalinos no ejercen accion sobre la solubilidad de esta sal; es muy soluble en todos los ácidos aun en el acético. La fórmula de su composicion es

$PO_5 2MgO, NH_4O + 12Aq$. Si se calcina á 100° pierde doce equivalentes de agua: pero al calor rojo pierde el resto de ella y todo el amoniaco, de modo que el residuo está representado por $PO_5 2MgO$. El tránsito del ácido fosfórico ordinario á ácido pirofosfórico se manifiesta por la viva incandescencia de toda la masa.

c. El pirofosfato magnésico es una masa blanca que con frecuencia tira un poco al gris, insoluble en agua, muy soluble en los ácidos nítrico y clorhídrico, inalterable al aire y al calor rojo, si bien á una temperatura mas elevada se funde sin descomponerse. No ejerce acción sobre el papel de cúrcuma mojado, ni tampoco sobre el papel rojo de tornasol.

Composicion: PO_5	= 891,55. . . .	63,36
$2MgO$	= 515,50. . . .	36,64
	1407,05	100,00

d. La magnesia pura es un polvo blanco, sumamente ligero y sin consistencia. Se disuelve en 55788 partes de agua fria ó hirviendo (esp. núm. 30) cuya solucion es muy ligeramente alcalina. Tambien se disuelve en el cloruro bórico y en los demas ácidos con desprendimiento de gas. Expuesta al aire atrae lentamente el ácido carbónico y el agua: no se altera al calor blanco y solo á una temperatura escesivamente elevada se funde por la superficie, pero jamas totalmente.

Composicion: Mg	= 157,75. . . .	61,20
O	= 100,00. . . .	38,80
	257,75	100,00

BASES DEL TERCER GRUPO.

§ 49.

1. Alúmina.

Por lo general se presenta siempre esta base en *forma de hidrato*, y se la desifica en *estado de pureza*.

a. El hidrato alumínico recien precipitado es una masa gelatinosa que retiene algo del ácido con que estaba combinada la alúmina, como tambien de la base con que se ha precipitado, de la cual es muy difícil separarla por mas que se multipliquen las lociones.

El hidrato alumínico insoluble en agua pura se disuelve con facilidad en la potasa, en la sosa y en los ácidos. Es muy poco soluble en el amoniaco é insoluble en el carbonato amónico. Tampoco se disuelve en el amoniaco saturado de sales amoniacales (esp. núm. 31). Cuando se deseca el hidrato alumínico se contrae sobre manera presentando entonces la forma de una masa dura, amarilla y trasluciente, ó bien blanca y térrea. Al calor rojo pierde su agua, á veces decrepitando débilmente, y siempre contrayéndose mucho.

b. La alúmina pulverulenta como se la suele nombrar, ó sea, hallándose la calcinacion del hidrato alumínico al rojo débil, es un polvo ligero y muy suave al tacto, mientras que si se ha calcinado muy fuertemente se conglomera en pedacitos muy duros. Si la temperatura se eleva aun mas, se funde constituyendo un vidrio trasparente. Despues de calentada hasta el calor rojo la alúmina se disuelve en los ácidos con mucha dificultad. No restituye el color azul al papel rojo de tornasol cuando se le aplica humedecida.

Composicion:	2Al = 340,84.		53,10
	3O = 300,00.		46,81
	640,84		100,00

§ 50.

2. Oxido crómico.

Este óxido se precipita en general en forma de *hidrato* y se dosifica en *estado de pureza.*

a. El *hidrato crómico* recien precipitado tiene la forma de una masa gelatinosa gris verdosa, insoluble en el agua, soluble en frio en la potasa á la que comunica color verde intenso, poco soluble en frio en el amoniaco que tiñe de color de púrpura claro, y muy soluble en los ácidos con los que forma compuestos de color verde intenso. El cloruro amónico en presencia del amoniaco no impide que el hidrato crómico, se disuelve en este líquido. Hirviendo las soluciones alcalinas ó amoniacales del hidrato crómico, se separa todo el óxido en estado insoluble (esp. núm. 32). El hidrato desecado se transforma en un polvo azul agrisado, que si se calcina al rojo débil pierde su agua de hidratacion.

b. El óxido crómico preparado calentando el hidrato hasta el rojo oscuro es un polvo verde intenso que si se espone á una temperatura mas elevada adquiere una viva incandescencia, transformándose sin variar de peso en una variedad del óxido mas clara de color. Calcinado el óxido á una temperatura no muy elevada es poco soluble en el clórido hídrico pero es insoluble cuando se calcina fuertemente.

Composicion:	2Cr = 703,63. . . .		70,11
	3O = 300,00. . . .		29,89
	1003,63		100,00

BASES DEL CUARTO GRUPO.

§ 51.

1. Óxido cíncico.

Esta combinacion se dosifica siempre en estado de *óxido puro.* Se obtiene precipitando en forma de carbonato cíncico básico el sulfuro cíncico, ó calcinando el metal ó sus compuestos.

a. El carbonato cíncico básico recien precipitado tiene el aspecto de copos blancos: es muy poco soluble en agua pues que se necesitan 44000 partes para disolver una de esta sal (esp. núm. 33). Es muy soluble en la potasa, el amoniaco, el carbonato amónico y los ácidos. Cuando se precipita la solucion de una sal cíncica neutra con el carbonato sódico potásico, siempre se desprende ácido carbónico, opérese del modo que se quiera, porque el precipitado formado no tiene la forma de ZnO, CO_2 sino que es una mezcla de 2 (ZnO, CO_2) + 3 (ZnO, HO) y de carbonato cíncico potásico. A este ácido carbónico y á la ligera solubilidad en el agua del carbonato cíncico potásico es debido el que quede en disolucion un poco de óxido cíncico, cuya presencia en el líquido filtrado en frio es fácil de justificar por una adicion de sulfidrato amónico. Cuando esta precipitacion se verifica mediante la ebulicion y se mantiene todavia el líquido á la misma temperatura por algun tiempo despues de terminada, la reaccion tiene lugar de otra manera:

el ácido carbónico se desprende totalmente, y no se forma carbonato cíncico potásico: de modo que la precipitacion es bastante completa para que el sulfidrato amónico no enturbie el líquido filtrado. Sin embargo despues de algunas horas de reposo deja sedimentar este líquido ligeros copos de sulfuro cíncico que demuestran que la precipitacion del óxido no ha sido completa. Operando del modo que acabamos de indicar, es fácil quitar al óxido cíncico toda la potasa que retiene, lavándole con agua hirviendo.

Cuando el líquido contiene sales amoniacales no se precipita todo el óxido cíncico sino despues de añadir bastante carbonato alcalino y hervirle por mucho tiempo para echar fuera todo el amoníaco contenido en la solucion.

Siempre que se evapora hasta sequedad á un calor suave la solucion de una sal cíncica á que se haya añadido un esceso de carbonato potásico, y se trata el residuo con agua fria, disuelve una cantidad sensible de óxido cíncico en forma de carbonato cíncico potásico. Basta evaporar hasta sequedad la misma solucion, hirviéndola, para que si se trata el residuo con agua no disuelva casi nada de óxido cíncico, por las razones dichas arriba. El carbonato cíncico bien desecado es un polvo ligero, de un blanco brillante y que esperimenta al calor rojo para el estado de óxido puro.

b. *El óxido cíncico* obtenido mediante la calcinacion del carbonato es un polvo ligero, de un color blanco algo amarillento. Cuando se calienta se vuelve amarillo y vuelve á pasar al blanco segun se va enfriando. Calentado con carbon se descompone el óxido cíncico en óxido carbónico y en cinc metálico que se volatiliza. Es insoluble en agua y no da color pardo al papel de cúrcuma que está húmedo. Los ácidos le disuelven con facilidad sin desprendimiento de gas.

Composicion:	Zn = 406,59.	. .	80,26
	O = 100,00.	. .	19,74
	506,59		100,00

c. *El sulfuro cíncico recien precipitado* es una masa blanca sin cohesion, formada de Zn S, HO, insoluble en el agua y en los ácidos acéticos y carbónicos, igualmente que en los sulfuros alcalinos. Se disuelve fácilmente en los ácidos clorídrico y nítrico, mientras que el acético apenas le ataca. El sulfuro cíncico despues de seco se presenta en forma de un polvo blanco, que á 100.° pierde la mitad de su agua y al calor rojo toda. Durante la calcinacion al calor rojo se desprende algo de ácido hídrico, y el residuo contiene vestigios de óxido cíncico.

§ 52.

2. Oxido manganoso.

El manganeso se destina bajo la forma de *sesquióxido manganoso-hipermanganoso* $2MnO + MnO_2$ ó Mn_2O_3, ó la de *sulfato manganoso*. Además de estas combinaciones tambien debemos tener en cuenta aquellas por las que se hace pasar para reducirle á la primera, á saber el *carbonato manganoso*, el *hidrato manganoso* y el *sulfuroso manganoso*.

a. *El carbonato manganoso* recien precipitado se presenta en copos blancos, casi insolubles en agua pura y algo solubles en la atmósfera de ácido carbónico. Los carbonatos potásico y sódico no aumentan su solubilidad en agua; la solucion de cloruro amónico le disuelve con facilidad cuando está recien precipitado, y esta so-

la razon de que sea imposible precipitar totalmente por los carbonatos alcalinos las soluciones de las sales manganosas en presencia del cloruro amónico ó de cualquiera otra sal amónica. La precipitacion no es completa sino despues de desaparecer todo el amoniaco del líquido. Cuando se le espone todavía húmedo al aire, ó se lava con agua aireada, pasa lentamente al color pardo claro porque se transforma parcialmente en hidrato mangánico. Desecándole resguardado del contacto del aire se presenta en forma de polvo blanco ligero, inalterable al aire y formado de $2MnO, CO_2 + Aq$ mientras que si se deseca en contacto del aire tiene siempre un color blanco mas ó menos sucio que puede llegar hasta el pardo claro. Al calor rojo, en contacto del aire pasa á negro primero y despues se transforma en sobreóxido mangánico-bimanganoso el cual es pardo.

b. El hidrato manganoso recien precipitado se presenta bajo la forma de una masa blanca, en copos, insoluble en agua y en los álcalis, soluble en el cloruro amónico, y que pardea rápidamente por la accion del aire pasando al estado de hidrato mangánico. Desecado en contacto del aire se transforma en un polvo pardo, formado de hidrato de óxido mangánico, el cual se convierte cuando se calcina fuertemente en sobreóxido mangánico bimanganoso.

c. El sulfuro manganoso obtenido por la via húmeda es una sustancia de color de rosa, insoluble en agua y en los álcalis, muy ligeramente soluble en el sulfidrato amónico puro é incoloro, y enteramente insoluble en el polisulfuro amónico amarillo. La presencia del cloruro amónico no aumenta su solubilidad en los sulfuros amónicos. Se disuelve en los ácidos sulfúrico y clorídrico con desprendimiento de súlfido hídrico. Cuando se le espone todavía húmedo al contacto del aire ó se le lava con agua aireada, pardea y se transforma en hidrato mangánico y en algo de sulfato manganoso. Esta transformacion se debe impedir añadiendo al agua de locion un poco de sulfidrato amónico amarillo.

d. El sobreóxido mangánico-bimanganoso, que se forma siempre que se calientan al calor rojo en contacto del aire los diferentes óxidos del manganeso, se presenta en forma de polvo pardo rojo cuando se ha preparado artificialmente. Siempre que se calienta toma un viso negro sin variar de peso. Es insoluble en agua y no tiene accion sobre los colores vegetales.

Composicion:	$3Mn = 1033,32$. . .	72,10
	$4O = 400,00$. . .	27,90
	1433,32	100,00

e. El sulfato manganoso anhidro, obtenido por la desecacion de la sal cristalizada, es una masa blanca, friable, y muy soluble en agua, susceptible de sufrir un débil calor rojo sin descomponerse: pero á una temperatura mas elevada se descompone mas ó menos completamente en oxígeno, ácido sulfuroso y ácido sulfúrico que se desprenden, quedando por residuo un sobreóxido mangánico-bimanganoso.

Composicion:	$MnO = 444,44$. . .	47,05
	$SO_3 = 500,00$. . .	52,95
	944,44	100,00

§ 53.

3. Oxido niqueloso.

El níquel se halla siempre en forma de protóxido. Además del *óxido niqueloso* trataremos también aquí del *hidrato* y del *sulfuro niqueloso*, porque son las formas bajo las que se precipita el níquel.

a. El hidrato niqueloso es un precipitado verde manzana casi enteramente insoluble en agua, soluble en el amoníaco y en el carbonato amónico. Se le precipita completamente de estas soluciones, con especialidad en caliente, echando en ellas un exceso de potasa cáustica. Es insoluble al aire, pero al calor rojo se convierte en óxido niqueloso.

b. El óxido niqueloso, es un polvo gris verdoso sucio. Al calor rojo en contacto del aire no varía de peso: es insoluble en agua y muy soluble en el ácido hídrico: no ejerce acción sobre los colores vegetales.

Composición: Ni = 369,14. . . 78,68
O = 100,00. . . 21,32

469,14 100,00

c. El sulfuro niqueloso precipitado por la vía húmeda y que retiene agua es un precipitado negro insoluble en agua, es también insoluble en el sulfuro amónico sobresaturado de sulfhídrico, algo soluble en el amoníaco y casi nada en el sulfuro amónico incompletamente de sulfhídrico. Expuestas al aire estas soluciones, que toman un color rojo o moreno pardo, se separa lentamente el sulfuro niqueloso (esp. núm. 311). Cuando se expone al contacto del aire el sulfuro niqueloso húmedo absorve poco á poco el oxígeno, transformándose en sulfato niqueloso. Es muy poco soluble en el ácido sulfúrico puro, mas en el clorhídrico y aun mas en el ácido nítrico; pero el agua régia no se muestra disolvente. Al calor rojo en contacto del aire pierde primero su agua y acaba por transformarse en sulfato niqueloso básico.

§ 54.

4. Oxido cobaltoso.

El cobalto solo puede declararse con precisión en el estado metálico. Nosotros aislamos de las propiedades de este, debemos estudiar las del *hidrato*, el *ácido* y el *sulfuro cobaltosos*, que son las formas á que se le reduce antes de darle la metálica.

a. El hidrato cobaltoso. Cuando se precipita la solución de una sal cobaltosa con potasa se obtiene primero un precipitado azul de sal básica, que hervido con un exceso de potasa en el contacto del aire pasa á hidrato de color de rosa, mientras que si se hierve al aire libre níquel en color violado sucio que procede de la transformación de parte del hidrato cobaltoso en hidrato cobáltico. El hidrato cobaltoso es insoluble en agua y en la potasa; pero se disuelve en las sales amoniacales: desecado al aire pardea absorviendo oxígeno.

b. El hidrato cobaltoso expuesto al calor rojo en contacto del aire se transforma, según la temperatura á que se le somete, en uno de estos dos protóxidos de los cuales *cobaltoso* y *cobáltico* $Co_2 O_3$. $Co_3 O_4$. La primera exige una temperatura elevadísima para formarse; pero la segunda no necesita sino un calor rojo no

muy intenso. Como por este medio es muy difícil obtener una combinacion oxidada de composicion constante, es mejor no dosificarle hasta reducirle al estado metálico.

c. El cobalto metálico preparado mediante la reduccion de sus óxidos con el hidrógeno es un polvo gris, fusible, magnético y mas pesado que el oro. Cuando se le ha reducido á un calor no muy fuerte, el metal se inflama por la accion del aire á la temperatura ordinaria, al paso que si se ha hecho la reduccion á un fuego muy fuerte, no hace mas que atraer lentamente el oxígeno atmosférico. Calentándole al rojo en contacto del aire se oxida y se transforma en óxido cobáltico-cobaltoso. Se disuelve fácilmente en el ácido nítrico como tambien en el clórido hídrico caliente y concentrado.

d. El sulfuro cobaltoso preparado por la via húmeda es un precipitado negro, insoluble en agua, en los álcalis y en los sulfuros alcalinos. Es poco soluble en el ácido acético y en los ácidos minerales diluidos; lo es algo mas en los concentrados; pero el agua régia en caliente le disuelve con mas facilidad. Espuesto húmedo á la accion del aire absorve lentamente el oxígeno transformándose en sulfato cobaltoso.

§ 55.

5. Oxido ferroso, y 6. Oxido férrico.

El hierro se dosifica siempre en estado de *óxido*, por lo que examinaremos los óxidos de este metal y aquellas de sus combinaciones que sirven para reducirle á la forma de óxido, á saber: *el hidrato férrico, el sulfuro ferroso y el sucinato férrico.*

a. El hidrato férrico recien preparado es un precipitado rojo pardo insoluble en agua, en los álcalis y en las sales amoniacales; muy soluble en los ácidos y que se contrae considerablemente por la desecacion; en cuyo estado aparece en forma de una masa parda y dura, de fractura brillante y concheada. Como este óxido arrastra siempre consigo un poco del álcali que ha servido para precipitarle, no se debe emplear al efecto sino el amoniaco.

b. El hidrato férrico calentado hasta el calor rojo se convierte en *óxido férrico.* Antes de calcinar el hidrato se debe desecar con el mayor cuidado para evitar que salte fuera parte de la sustancia por la espansion del agua que puede retener el precipitado. El óxido férrico puro y húmedo no restituye el color azul al papel rojo de tornasol. Se disuelve lentamente en el clórido hídrico diluido, y con mas rapidez en el concentrado: cuyas disoluciones se hacen con mas facilidad á un calor suave que no mediante la ebulicion. Calentado al rojo en contacto del aire no varía de peso: pero si se le espone á esta temperatura con sal amoniaco se transforma en cloruro férrico volátil. Espuesto á un fuego fuertísimo sin contacto del aire y mezclado con carbon se reduce mas ó menos completamente.

Composicion:		
2Fe =	700,00. . . .	70,00
3O =	300,00. . . .	30,00
	1000,00	100,00

c. El sulfuro ferroso preparado por la via húmeda es un precipitado negro ligeramente soluble en agua aireada, porque se descompone en ella: es insoluble en el agua cargada de sulfuros alcalinos, y muy soluble en los ácidos minerales aunque esten diluidos. Cuando se separa de las soluciones muy diluidas

queda en suspension por mucho tiempo dando al líquido un color negro verdoso, y sólo despues de un prolongado reposo es cuando se precipita por completo. Espuesto todavía húmedo á la accion del aire, absorve su oxígeno, pardea, y se transforma en hidrato férrico y en sulfato ferroso.

d. Echando en la solucion neutra de una sal férrica un succinato alcalino neutro, se obtiene un precipitado de color de canela, mas ó menos subido, de succinato férrico $Fe_2 O_3, \overset{A}{S}_2$. Es tal la composicion de este precipitado que para que haya podido formarse, es necesario que haya quedado en libertad un equivalente de ácido succínico, lo que sucede tambien siempre que se emplea un esceso de succinato alcalino, que es lo que se debe hacer. He aquí la fórmula de esta reaccion: $Fe_2 O_3, 3\overset{A}{S}O_3 + 3(NH_4 \overset{A}{O}S) + Fe_2 O_3, 2\overset{A}{S} + 3(NH_4 O, \overset{A}{S}O_3) + \overset{A}{S}$. Este ácido succínico que apenas tiene accion sobre el precipitado en frio y en una disolucion diluida, disuelve gran parte de él en caliente: para evitar que se pierda este óxido no se debe filtrar jamas el líquido precipitado hasta que esté frio. El succinato férrico es insoluble en el agua fria, poco soluble en la caliente, y muy soluble en los ácidos minerales. El amoniaco le quita la mayor parte de su ácido, especialmente si se calienta, y deja sales básicas análogas á los diferentes hidratos férricos, pues que contienen para cada equivalente de ácido succínico de 9 á 13 equivalentes de óxido férrico.

BASES DEL QUINTO GRUPO.

§ 56.

1. Oxido argéntico.

La plata se puede descubrir en forma de *metal* y en la de *cloruro, sulfuro ó cianuro argénticos.*

a. La plata metálica, obtenida calcinando las sales argénticas de ácido orgánico, se presenta en forma de una masa ligera, blanca y con lustre metálico, mientras que si se separa del cobre argéntico y otras combinaciones análogas por la via húmeda y por medio del cinc, es un polvo gris mate. No se puede fundir á la lámpara de Berzelius, y no se altera su peso cuando se calcina. Es muy soluble en el ácido nítrico diluido.

b. El cloruro argéntico usando de preparar es un *precipitado* blanco cuajoso, que cuando se desea se reduce á polvo. Es enteramente insoluble en el agua y en el ácido nítrico: se disuelve en corta cantidad en el *ácido* hídrico concentrado, del que se precipita enteramente diluyéndole: tambien se disuelve en corta cantidad en el cloruro amónico, pero no en las demas sales amoniacales, ni en los cloruros sódico y potásico, principalmente si estan concentrados. El amoniaco cáustico le disuelve con facilidad. Espuesto á la luz toma primero color violado que despues pasa á negro, perdiendo cloro. Sin embargo es tan superficial esta descomposicion, que la pérdida que debe sufrir por ella el cloruro no se hace sensible ni en las balanzas mas delicadas. El cloruro argéntico calentado amarillea: se funde á los 260° convirtiéndose en un líquido amarillo y trasparente: al calor rojo muy intenso se volatiliza sin descomponerse. Despues de frio el cloruro argéntico fundido es incoloro ó un poco amarillento. Si se funde en una corriente de cloro absorve un poco de este gas, que al sufrirse abandona enteramen-

te. El cloruro argéntico no se reduce calentándole con carbon, pero sí en una corriente de óxido carbónico.

Composicion:		
Ag =	1349,01. . . .	75,28
Cl =	443,20.. . . .	24,72
	1792,21	100,00

c. El súlfuro argéntico preparado por la via húmeda es un precipitado negro insoluble en agua, en los ácidos diluidos, en los álcalis y en los súlfuros alcalinos. Es inalterable al aire y puede desecarse á 100° sin descomponerse. El ácido nítrico concentrado le descompone dejando sedimentar azufre.

Composicion:		
Ag =	1349,01. . . .	87,28
S =	200,00. . . .	12,92
	1549,01	100,00

d. El cianuro argéntico recien precipitado es una masa blanca, caseosa, insoluble en agua y en ácido nítrico diluido, soluble en el cianuro potásico y en el amoniaco. La luz no le ennegrece y puede desecarse á 100° sin descomponerse. Al calor rojo se descompone en cianógeno que se desprende y en plata metálica que queda por residuo con algo de paracianuro argéntico.

Composicion:		
Ag =	1349,01. . . .	80,58
C_2N =	325,25. . . .	19,42
	1674,26	100,00

§ 57.

2. Oxido plúmbico.

El plomo se dosifica en estado *de óxido, de sulfato, de cloruro y de súlfuro plúmbicos.* Tambien debemos tener en cuenta *su carbonato y su oxalato.*

a. El carbonato plúmbico neutro es un polvo blanco y pesado, muy poco soluble en agua pura hervida, pues que se necesitan 50350 partes para disolver una de él (esp. núm. 35, *a*): es algo mas soluble en agua que contenga amoniaco ó sales amoniacales (esp. núm. 35, *b* y *c*) y en la que contenga ácido carbónico. Al calor rojo pierde su ácido carbónico.

b. El oxalato plúmbico es un polvo blanco muy poco soluble en agua pura, pero se disuelve algo mas en la que contiene sales amoniacales (esp. núm. 36). Calcinado en vasijas cerradas deja un residuo formado de sub-óxido plúmbico, al paso que en contacto del aire se transforma en óxido plúmbico amarillo.

c. El óxido plúmbico obtenido mediante la calcinacion del carbonato y del oxalato plúmbico es un polvo amarillo de limon que tira mas ó menos á rojizo. Cuando se calienta toma color rojo pardo sin mudar de peso. Se funde al rojo fuerte. Calentado con carbon se reduce primero y no se volatiliza sino al rojo blanco. Si se pone húmedo sobre el papel rojo de tornasol le restituye el color azul. Atrae lentamente el ácido carbónico del aire.

Composicion;		
Pb =	1294,50. . . .	92,83
O =	100,00. . . .	7,17
	1394,50	100,00

d. El *sulfato plúmbico* es un polvo blanco y pesado. A la temperatura ordina-

rio se disuelve en 22500 partes de agua pura (esp. núm. 37): aun es mas insoluble en el agua acidulada con el ácido sulfúrico, pues que exige 36500 partes para disolverse una (esp. núm. 38). Es algo soluble en el agua salitrada con sales amoniacales, de cuya solucion se le puede precipitar casi totalmente echando un exceso de ácido sulfúrico (esp. núm. 39). El espíritu de vino y el alcool le disuelven muy poco ó nada. El ácido hídrico concentrado lo disuelve en caliente: el nítrico tambien le disuelve en mucho mayor proporcion cuanto mas concentrado y caliente está: y no se le puede separar de esta solucion añadiendole agua sino echando un grande exceso de ácido sulfúrico diluido, proporcional á la cantidad de ácido nítrico que contenga. El ácido sulfúrico concentrado le disuelve en corta cantidad, de cuya solucion se le separa totalmente diluyendola con agua ó con espíritu de vino diluido. El sulfato plúmbico es inalterable al aire y al rojo débil; si se aumenta mas la temperatura se funde sin descomponerse (esp. núm. 40). Calentado con carbon se transforma en parte en sulfuro plúmbico, cuyo azufre en contacto del ácido sulfúrico del sulfato, no descompuesto aun, produce ácido sulfuroso que se desprende dejando por residuo plomo metálico.

Composicion:		
PbO =	1394,50. . . .	73,56
SO_3 =	500,00. . . .	26,44
	1894,50	100,00

e. *El cloruro plúmbico* se presenta en agujas cristalinas brillantes ó en polvo blanco. Se disuelve en 133 partes de agua á la temperatura ordinaria y mucho mas en caliente, pero si el agua está cargada de ácido nítrico se disuelve con menos que en el agua sola en frio, pues que se necesitan 1636 partes para disolverse una. Es muy soluble en el cloruro hídrico concentrado del que se precipita añadiendo agua: insoluble en el alcool absoluto, y poco soluble en el espíritu de vino de 70° á 80° centes. No se altera por la accion del aire, y se funde á un calor inferior al rojo sin variar de peso. Si se calienta fuertemente en contacto del aire, se volatiza con lentitud y se descompone parcialmente en cloro que se desprende y en cloro-plombato oxi-plúmbico que queda por residuo.

Composicion:		
Pb =	1294,50. . . .	74,49
Cl =	443,20. . . .	25,51
	1737,70	100,00

f. *El sulfuro plúmbico* preparado por la via húmeda es un precipitado negro, insoluble en el agua, en los ácidos diluidos, y en los álcalis y sulfuros alcalinos. No se altera al aire y puede desecarse á 100° sin descomponerse. Se disuelve en caliente en el cloruro hídrico concentrado, desprendiendo sulfido hídrico. Tambien le disuelve en caliente el ácido nítrico de una concentracion media, depositando azufre: pero si está muy concentrado se forma al mismo tiempo un poco de sulfato plúmbico. El ácido nítrico fumante le transforma del todo y rápidamente en sulfato plúmbico (esp. núm. 41).

Composicion:		
Pb =	1294,50. . . .	86,61
S =	200,00. . . .	13,39
	1494,50	100,00

§ 58.

3. Oxido mercurioso, y 4. Óxido mercúrico.

El mercurio se dosifica en estado *de metal, de cloruro mercurioso y de sulfuro mercúrico.*

a. El mercurio metálico es un cuerpo de color blanco muy brillante, y líquido á la temperatura ordinaria. Cuando es puro presenta su superficie un brillo, metálico perfecto: el aire no le altera á la temperatura ordinaria. Hierve á 360°, y se volatiliza aun á la temperatura del estío en nuestro clima, aunque muy lentamente. Si se hierve por mucho tiempo en agua produce algunos vapores de que se desprenden ligeros vestigios mezclados con los de esta, y queda en suspension en el agua, no en disolucion, una cantidad infinitamente pequeña (esp. núm. 42). Abandonando al reposo el agua hervida con mercurio deja sedimentar los indicios de el, que tenia en suspension. Cuando en un líquido se precipita el mercurio muy dividido se pueden reunir fácilmente sus glóbulos en uno solo si el metal está puro: pero si no lo es, si por ejemplo tiene en su superficie indicios de grasa, no es posible reunirle. El mercurio no se disuelve en el clórido hídrico aunque sea concentrado: es poco soluble en frio en el ácido sulfúrico diluido, pero lo es mucho en el nítrico y en el sulfúrico concentrado é hirviendo.

b. El *cloruro mercurioso* preparado por la via húmeda es un polvo blanco y pesado. Es casi insoluble en agua fria; y el agua hirviendo le descompone lentamente en mercurio y en cloro: si se prolonga la ebulicion, el residuo que no se ha descompuesto aun se vuelve gris. El clórido hídrico muy diluido no disuelve el cloruro mercurioso á la temperatura ordinaria; pero á una mas alta lo verifica con lentitud, y totalmente con ausilio de la ebulicion y al aire libre, en cuyo caso la solucion contiene cloruro mercúrico que se forma segun la fórmula $Hg_2Cl + HCl + O = 2HgCl + HO$. El clórido hídrico concentrado é hirviendo descompone con bastante rapidez el cloruro mercurioso en cloruro mercúrico que se disuelve y mercurio metálico que queda por residuo. El ácido nítrico hirviendo le transforma en cloruro y nitrato mercúricos: el agua de cloro y el agua regia le disuelven aun en frio, convirtiéndole en cloruro mercúrico. Las soluciones de los cloruros sódico, potásico y amónico le descomponen algo en frio, y mas en caliente, transformándole en metal insoluble y en cloruro mercúrico que se disuelve. El cloruro mercurioso no tiene accion sobre los colores vegetales: es inalterable por la del aire, y se puede desecar á 100° sin descomponerse ni perder de peso. A una temperatura algo elevada pero inferior al calor rojo se volatiliza sin fundirse antes.

Composicion: 2Hg =	2501,80. . . .	84,95
Cl =	443,20. . . .	15,05
	2945,00	100,00

c. El *súlfuro mercúrico* obtenido por la via húmeda es un polvo negro, insoluble en agua. Los ácidos nítrico y clorídrico diluidos no le atacan, ni apenas el nítrico concentrado, aun en caliente; el clorídrico concentrado é hirviendo no tiene accion sobre él. El agua regia le disuelve con facilidad. No se disuelve en aun solucion de potasa cáustica ni aun hirviendole: el súlfuro potásico le disuelve

fácilmente (esp. núm. 43): es insoluble en el sulfidrato amónico, como tambien en el cianuro potásico. El aire no le altera aunque esté húmeda. Tampoco esperimenta alteracion cuando se calienta á 100°, pero á una temperatura mas alta se volatiliza enteramente sin descomponerse.

Composicion:	Hg = 1250,90.	. . .	86,21
	S = 200,00.	. . .	13,79
	1450,90		100,00

§ 59.

5. Oxido cúprico.

Generalmente se designa el *cobre* en estado de *óxido cúprico*. Aunque casi siempre se le da directamente esta forma, se puede sin embargo llegar á ella algunas veces por intermédio del *sulfuro cúprico*. Despues de estudiar estas dos combinaciones hablaremos tambien del *cobre metálico* porque se usa en algunos casos para conocer la cantidad de *cobre* que contienen ciertas soluciones.

a. *El óxido cúprico*. Cuando se echa un poco de potasa cáustica en la solucion acuosa, diluida y fria de una sal cúprica, se forma un precipitado azul claro y basta de lavar de hidrato cúprico, que ahumedecido en el líquido en que se ha precipitado adquiere poco á poco color negro á la temperatura ordinaria del estío de nuestros climas. Este cambio de color proviene de que el hidrato pierde casi toda su agua de hidratacion y pasa al estado de óxido; cuya metamórfosis tiene lugar inmediatamente cuando se hierve el líquido. Echando entonces en un filtro la solucion, el líquido que filtra no presenta el menor vestigio de cobre. Si se mezclan las dos soluciones de que acabamos de hablar, y muy concentradas, se forma además del precipitado de hidrato una sustancia verdosa que debe su color al hidrato cúprico azul muy dividido que tiene en suspension. Es imposible precipitar por la ebullicion todo el cobre contenido en un líquido de esta naturaleza, siendo preciso diluirla antes. Las soluciones cúpricas que tienen en disolucion sustancias orgánicas fijas nunca pueden precipitarse totalmente por la potasa, aunque se hierban. El óxido cúprico precipitado por la potasa, de la solucion diluida é hirviendo, de una sal cúprica, retiene con fuerza algo de dicho álcali de que no se le puede privar sino con lavatorios de agua hervida. Tanto el óxido obtenido por precipitacion, como el que proviene de la calcinacion del carbonato ó del nitrato cúpricos, se presentan despues de calentados hasta el rojo en forma de un polvo pardo muy oscuro y con frecuencia negro, cuyo peso no varia aunque se caliente al rojo vivo sobre la lámpara de alcool, (esp. núm. 44); sin embargo parece que á una temperatura inmediata al punto de fusion del cobre se funde el óxido cúprico, pierde oxígeno y se convierte en Cu_2O. Calentándole con carbon se reduce con la mayor facilidad. El óxido cúprico espuesto á la accion del aire absorve su humedad con tanta mas rapidez cuanto mas baja haya sido la temperatura á que se ha calcinado (esp. núm. 43). Es casi insoluble en agua; poco soluble en el amoniaco: se disuelve fácilmente en los ácidos nítrico, clorhídrico, etc. No tiene accion sobre los colores vegetales.

Composicion:	Cu = 396,00.	. .	79,84
	O = 100,00.	. .	20,16
	496,00		100,00

b. El sulfuro cúprico preparado por la via húmeda es un precipitado pardo mas ó menos negro y casi absolutamente insoluble en agua. Espuesto húmedo al aire se enverdece, enrojeciendo entonces el papel azul de tornasol y acaba por transformarse completamente en sulfato cúprico. El sulfuro cúprico se disuelve con facilidad dejando un depósito de azufre en el ácido nítrico hirviendo: el clórido hídrico le disuelve dificilmente. Es insoluble en las soluciones de óxido y de sulfuro potásico, aun que estén hirviendo: un poco soluble en el sulfidrato amónico y muy soluble en el cianuro potásico.

c. El cobre metálico puro tiene un color rojo enteramente particular: no se funde sino al rojo blanco: no se altera por la accion del aire seco, ni tampoco por la del aire húmedo que no contenga ácido carbónico: pero en un aire húmedo y cargado de ácido carbónico no tarda en cubrirse de un baño oxidado, gris negro al principio y que despues pasa al verde azulado. Al calor rojo y en contacto del aire se cubre el cobre de una capa de óxido negro. No se disuelve en el clórido hídrico frio ni caliente cuando no está en contacto del aire; y si lo está lo efectúa con mucha lentitud. Se disuelve con facilidad en el ácido nítrico. Es inatacable por el amoniaco sin el contacto del aire, pero se disuelve con él muy poco á poco. Poniendo cobre metálico en una solucion de cloruro cúprico en el clórido hídrico, ó de óxido cúprico en el amoniaco, convierte el cloruro cúprico en cloruro cuproso, y el óxido cúprico en óxido cuproso, cediendo al líquido un equivalente de metal por cada uno de cloruro ó de óxido que se halle disuelto.

§ 60.

6. Óxido bismútico

El bismuto se dosifica siempre en estado *de óxido*. Hablaremos tambien *del carbonato bismútico básico* y *del sulfuro bismútico*, porque son las combinaciones de bismuto de donde en general se estrae su óxido.

a. El óxido bismútico preparado calentando al rojo el carbonato ó el nitrato bismútico es un polvo amarillo bajo de limon, que cuando se calienta pasa insensiblemente al amarillo fuerte y al rojo pardo. Espuesto al calor rojo intenso se funde sin variar de peso. Calentándole con carbon ó en una corriente de óxido carbónico se transforma en metal. Es insoluble en agua, y no tiene accion sobre los colores vegetales. Se disuelve con facilidad en los ácidos que forman sales solubles con él.

Composicion:	Bi = 2060,75. . .	89,87
	3O = 300,00. . .	10,13
	2960,75	100,00

b. El carbonato bismútico. Echando un esceso de carbonato amónico en una solucion bismútica esenta de clórido hídrico se forma inmediatamente un precipitado blanco de carbonato bismútico (BiO_3CO_2), del que parte se redisuelve en el esceso del precipitante. Basta calentarlo todo antes de filtrarlo, para precipitar totalmente el bismuto. El carbonato potásico precipita tambien enteramente las soluciones de las sales bismúticas; pero el precipitado de carbonato bismútico que produce, retiene siempre vestigios de potasa muy difíciles de separar. El carbonato sódico no precipita las soluciones bismúticas tan completamente como los dos anteriores, y el precipitado que produce es mas fácil de lavar. El carbonato bis-

cádico, casi insoluble en agua, se disuelve fácilmente con efervescencia en los ácidos clorídrico y nítrico. Al calor rojo deja un residuo de óxido puro.

c. *El sulfuro cadmico* obtenido por la vía húmeda es un precipitado pardo amarillo ó negro. No se disuelve en el agua, los ácidos diluidos, los álcalis, los sulfuros alcalinos ni el cianuro potásico. El ácido nítrico de una concentracion media le disuelve en caliente dejando un sedimento de azufre. Es inalterable al aire y puede desecarse á 100° sin descomponerse.

Composicion:			
	Bi = 2660,75.	. .	81,61
	3S = 600,00.	. .	18,39
	3260,75		100,00

§ 61.

7. Oxido cádmico.

El cadmio se halla en forma de *óxido* ó de *sulfuro cádmico*. Conviene además tener en cuenta el *carbonato cádmico* pues que sirve casi siempre para preparar el óxido.

a. *El óxido cádmico*, obtenido por la calcinacion del carbonato ó del nitrato cádmico, es un polvo cuyo color varía del pardo claro al rojo pardo. No sufre alteracion de ninguna especie al rojo blanco. Es insoluble en agua, soluble en los ácidos, y no forma sales con los cuerpos neutros. Se reduce fácilmente cuando se calienta con carbon al calor rojo, y el cadmio que se produce entonces se marcha reducido á vapores.

Composicion:			
	Cd = 696,77.	. .	87,45
	O = 100,00.	. .	12,55
	796,77		100,00

b. *El carbonato cádmico* es una sustancia blanca, insoluble en el agua y en los carbonatos de los álcalis fijos; muy poco soluble en el carbonato amónico; pierde su agua cuando se deseca, y su ácido carbónico al calor rojo; el residuo consiste en óxido cádmico puro.

c. *El sulfuro cádmico* obtenido por la vía húmeda es una masa de color amarillo rosa ó bermellon pálido, insoluble en agua, los ácidos diluidos, los álcalis, los sulfuros alcalinos y el cianuro potásico (esp. núm. 16). En el clórido hídrico concentrado se disuelve desprendiendo sulfido hídrico; el ácido nítrico de una concentracion media le disuelve en caliente depositando azufre. Se puede lavar y desecar á 100° sin descomponerle.

Composicion:			
	Cd = 696,77.	. .	77,78
	S = 200,00.	. .	22,22
	896,77		100,00

Oxidos de los metales del sesto grupo.

§ 62.

1. Oxido aúrico.

El oro se halla siempre en estado de *metal*. *El sulfuro aúrico* es un compuesto interesante en razon de que sirve para precipitar el oro de sus disoluciones.

a. *El oro metálico* obtenido por precipitacion es un polvo pardo negruzco.

mate, que toma lustre metálico cuando se comprime. Sometido á una presion bastante fuerte para conglomerarle presenta el color amarillo vivo propio de este metal. Como el oro no se funde sino al rojo blanco intenso, se le puede calentar sin peligro á la lámpara de alcool, puesto que es imposible fundirle á esta temperatura. Es insoluble en el agua y en los ácidos simples, pero se disuelve en el agua régia transformándose en cloruro.

b. El sulfuro aúrico. Haciendo pasar una corriente de súlfido hídrico por una solucion diluida y fria de cloruro aúrico se precipita todo el oro en forma de sulfuro ($Au\ S_3$) que es pardo negro. Si se deja este precipitado en el líquido no tarda en transformarse en ácido sulfúrico libre y oro metálico. Haciendo pasar una corriente de súlfido hídrico por una solucion caliente de cloruro aúrico, se precipita sulfuro auroso (AuS) formándose al mismo tiempo ácido sulfúrico y clórido hídrico porque $2\ Au\ Cl_3 + 3HS + 3HO = 2AuS + 6HCl + SO_3$. El sulfuro aúrico, que es insoluble en el agua y en los ácidos nítrico y clorídrico, se disuelve en el agua régia. Es insoluble en el sulfidrato amónico incoloro, pero se disuelve casi enteramente en el amarillo. Tambien la potasa cáustica le disuelve dejando sedimentar oro. Es completamente soluble en el polisulfuro potásico como igualmente en el sulfuro amónico amarillo si se le añade potasa. Calentado suavemente pierde el azufre y pasa al estado de metal puro.

§ 63.

2. Óxido platínico.

El platino se dosifica en estado *metálico*. Generalmente se le precipita en forma de *cloro-platinato potásico ó amónico* y de *sulfuro platínico*.

a. El platino metálico, estraido por calcinacion del cloro-platinato potásico ó amónico, es una masa porosa gris y sin brillo metálico conocida con el nombre de esponja de platino. Como no es fusible sino á la temperatura mas fuerte que podemos producir, es inalterable al aire y al fuego mas violento de nuestros hornos. El agua y los ácidos simples no ejercen accion sobre él, y solo es atacado ligeramente por las soluciones de los álcalis cáusticos. El agua régia le disuelve transformándole en cloruro.

b. En el § 44 hemos espuesto las propiedades del *cloro-platinato amónico;* y las del *cloro-platinato potásico* en el § 42.

c. El sulfuro platínico. Echando una solucion acuosa de súlfido hídrico en otra concentrada de cloruro platínico; ó bien haciendo pasar una corriente de súlfido hídrico por una solucion diluida de cloruro platínico, al principicio no se observa fenómeno alguno, pero al cabo de cierto tiempo pardea el líquido y deja por último precipitar un sedimento. Calentando suavemente hasta hacerla hervir la solucion platínica sobresaturada de súlfido hídrico se precipita en forma de sulfuro todo el platino que estaba en disolucion. El sulfuro platínico, insoluble en el agua y en los ácidos simples, se disuelve en el agua régia. Los álcalis cáusticos le disuelven parcialmente depositando platino metálico: es muy soluble en los sulfuros alcalinos. Haciendo pasar una corriente de súlfido hídrico por agua que tenga en suspension sulfuro platínico, se vuelve este compuesto gris pardo claro segun que va absorviendo el súlfido hídrico, el cual se separa luego que se le espone al aire libre.

El sulfuro platínico húmedo abandonado á la accion del aire se descompone

poco á poco: el platino queda *libre* y el azufre se transforma en ácido sulfúrico. Si se expone al calor rojo el sulfuro platínico en contacto del aire se inflama y deja un residuo de platino metálico.

§ 64.

3. Oxido antimónico.

El antimonio se dosifica por lo general bajo la forma de *sulfuro antimónico*. Pocas veces ocurre dosificarlo en estado *metálico* ó de *ácido antimonioso*.

a. Haciendo pasar un exceso de súlfido hídrico por una solucion de cloruro antimónico acidificada con ácido tártrico, se obtiene un hermoso precipitado naranjado de *hidrato sulfantimónico* con el que se precipita al principio un poco de cloruro antimónico básico. Sobresaturando la solucion de súlfido hídrico y calentándola suavemente se descompone todo este cloruro antimónico, acabando por reducirse á hidrato sulfantimónico perfectamente puro, cuya agua se separa cuando se desea. El sulfuro antimónico es insoluble en el agua y en los ácidos débiles: se disuelve en el clorido hídrico concentrado desprendiendo súlfido hídrico. En contacto del ácido nítrico fumante y un poco de clórido hídrico se oxida violentamente transformándose en sulfato antimónico. Es poco soluble en el amoniaco, pero se disuelve fácilmente en la potasa cáustica, el sulfuro potásico y el sulfidrato amónico. Se puede desecar á 100° sin descomponerse; y después de seco es inalterable al aire. Hirviendo con agua por mucho tiempo el sulfuro antimónico recien precipitado, se descompone en ácido antimónico que se disuelve y en súlfido hídrico que se desprende. Si queda espuesto á la accion atmosférica por largo rato en presencia del agua se oxida y se transforma en sulfato antimónico. Los sulfuros correspondientes á los ácidos antimonioso y antimónico son insolubles en agua, como estos: y se disuelven en cortísima cantidad en agua cargada de súlfido hídrico.

Composicion:	Sb = 1612,90.	. .	72,89
	3S = 600,00.	. .	27,11
	2212,90		100,00

b. El ácido antimonioso es un polvo blanco que pasa al amarillo cuando se le calienta: inalterable é infusible al fuego. Es casi insoluble en agua y muy poco soluble en el clorido hídrico, sin que se altere aunque se añada sulfidrato amónico. Puesto húmedo sobre papel azul de tornasol le enrojece.

Composicion.	Sb = 1612,90.	. .	80,13
	4O = 400,00.	. .	16,87
	2012,90		100,00

c. El antimonio metálico precipitado por la vía húmeda es un polvo negro mate, insoluble en agua, pero como se oxida en contacto del aire húmedo, el agua en que se halla no tarda en cargarse de óxido antimónico. Reducido á polvo sutil puede desecarse á 100° sin alterarse: se funde al rojo débil. Apenas es atacado por el clorido hídrico aun concentrado é hirviendo. El ácido nítrico segun su diversa concentracion le convierte en óxido antimónico mas ó menos mezclado con ácido antimonioso.

§ 65.

4. Oxido estañoso 5. Oxido estáñico.

El estaño se dosifica comunmente en forma de *óxido estañico*. Ademas de este óxido los compuestos mas interesantes del estaño son sus *dos sulfuros* que algunas veces se emplean para producir el óxido estáñico.

a. El óxido estáñico. Cuando se oxida el estaño metálico con el ácido nítrico ó se evapora la solucion de una sal de estaño despues de añadirle un esceso de dicho ácido, se obtiene el hidrato de óxido estáñico blanco. Este hidrato contiene el óxido estáñico bajo su modificacion insoluble; no se disuelve en el agua ni tampoco en los ácidos nítrico y sulfúrico, solo es un poco soluble en el clórido hídrico y enrojece el papel azul de tornasol aun despues de estar perfectamente lavado. Al calor rojo se transforma en óxido. El óxido estáñico es un polvo amarillo de paja, que cuando se calienta pasa al amarillo vivo y despues al pardo: insoluble en agua y en los ácidos y no tiene accion sobre el tornasol.

Composicion:		
Sn = 735,30.	. .	78,62
2O = 200,00.	. .	21,38
935,30		100,00

b. El hidrato de sulfuro estañoso es una sustancia de color pardo, insoluble en agua, en el súlfido hídrico y en los ácidos diluidos. Es poco soluble en el amoniaco, pero se disuelve bien en forma de sulfuro estáñico en los poli-sulfuros amónico y potásico. El clórido hídrico concentrado y caliente le disuelve con facilidad. Calentado sin el contacto del aire pierde su agua transformándose en sulfuro anhidro. Si se calienta suavemente y por mucho tiempo en contacto del aire, se descompone en ácido sulfuroso que se volatiliza y en óxido estáñico fijo.

c. El hidrato de sulfuro estañico es un precipitado de color amarillo claro que se hace mas intenso segun que se deseca. Es insoluble en agua pura, pero se disuelve en corta cantidad en la que contiene súlfido hídrico: poco soluble en el amoniaco: muy soluble en la potasa, los sulfuros alcalinos y el clórido hídrico caliente y concentrado. Calentado sin el contacto del aire pierde su agua, y segun la temperatura, un equivalente ó medio de azufre, pasando al estado de súlfuro estáñico-estañoso ó al de sulfuro estañoso. Si se calienta lentamente en contacto del aire se transforma en óxido estáñico fijo y en ácido sulfuroso que se desprende.

§ 66.

6. Acido arsenioso y 7. Acido arsénico.

El arsénico se dosifica en forma de *arseniato plúmbico* ó de *súlfido arsenioso*.

a. El arseniato plúmbico bien puro es un polvo blanco que al rojo débil se conglomera, toma color amarillo y se funde á una temperatura mas alta. Al rojo intenso disminuye de peso porque pierde un poco de ácido arsénico que se marcha en forma de ácido arsenioso y de oxígeno. El arseniato plúmbico que se emplea en análisis nunca es puro, pues siempre tiene mezclado óxido plúmbico libre.

b. El súlfido arsenioso es una sustancia de color amarillo vivo; insoluble en agua sola; soluble en muy corta proporcion en el agua saturada de súlfido hídrico. Hirviendole en agua ó dejandole por muchos dias en contacto con ella, se

descomponer una porcion de él, que pasa al estado de súlfido hídrico que se desprende, y de ácido arsenioso que queda en disolucion. Sin embargo es tan superficial esta descomposicion que no hay inconveniente en lavar este compuesto con agua. Se le puede desecar perfectamente á 100° sin descomponerle y queda enteramente libre de agua. A una temperatura mas alta el súlfido arsenioso toma color rojo pardo, se funde y se volatiliza sin alterarse. Es poco soluble en el clorido hídrico concentrado é hirviendo, y muy soluble en el agua regia. El ácido nítrico fumante y cargado de vapores nitrosos le transforma en ácidos arsénico y sulfúrico.

Composicion:	As= 936,48. . . .	60,95
	3S= 600,00. . . .	39,05
	1536,48	100,00

B. Formas y combinaciones de los ácidos bajo las que se los aisla ó dosifica.

Acidos del primer grupo.

§ 67.

1. Acidos arsenioso y arsénico.

Estos ácidos se han estudiado ya con las bases en el § 66.

2. Acido crómico.

El peso de este ácido se determina en forma de *ácido crómico* ó de *cromato plúmbico*.

a. El *óxido crómico*. V. sus caracteres en el § 50.

b. El cromato plúmbico obtenido por precipitacion es de un hermoso color amarillo vivo, insoluble en el agua y en el ácido acético, poco soluble en el ácido nítrico diluido y muy soluble en la potasa cáustica. El clórido hídrico le descompone fácilmente con auxilio de la ebulicion y principalmente añadiendole alcool, transformándole en cloruro plúmbico y en cloruro crómico. Es inalterable al aire y puede calentarse á 100° sin que se altere. Cuando se calienta sube de color pasando al pardo rojizo. Al calor rojo se funde y si se eleva aun mas la temperatura pierde oxígeno y se transforma en una mezcla de óxido crómico y de cromato plúmbico básico. Calentado en tubos de ensayo orgánicos los cede fácilmente su oxígeno.

Composicion:	PbO =1394,50. . . .	68,13
	CrO_3= 651,82. . . .	31,85
	2046,32	100,00

3. Acido sulfúrico.

Este ácido se determina siempre bajo la forma de *sulfato barítico*. V. las propiedades de este sal, en el § 45.

4. Acido fosfórico.

El ácido fosfórico se puede dosificar entonces al *fosfato plombico*, *pirofosfato magnésico*, *fosfato férrico básico* y *fosfato ó pirofosfato argéntico*.

a. *El fosfato plúmbico* que se obtiene en los análisis jamas es puro; por lo general está mezclado con óxido plúmbico libre. Esta mezcla constituye una combinacion básica cuya fórmula es PO_5, $3PbO$. Cuando este compuesto es puro,

es blanco y se funde al fuego sin descomponerse, es insoluble en el agua, el ácido acético y el amoniaco; y se disuelve rápidamente en el ácido nítrico.

b El *pirofosfato magnésico*. Ya se ha estudiado en el § 48.

c. *El fosfato férrico básico*. Cuando se precipita el ácido fosfórico por un esceso de cloruro férrico, en presencia de un acetato alcalino, se obtiene un precipitado blanco ó blanco amarillento de composicion variable. Por esta razon no se puede emplear directamente esta sal, para dosificar el ácido fosfórico. Precipitando por un acetato alcalino un líquido que contenga una sal férrica y un esceso de ácido fosfórico, resulta un cuerpo que tiene el mismo aspecto que el anterior y que despues de espuesto al calor rojo ofrece constantemente la composicion siguiente.

$2Fe_2O_3$=2000,00.	. . .	42,78
$3PO_5$=2674,60.	. . .	57,22
4674,60		100,00

Este compuesto insoluble en agua se disuelve fácilmente en el amoniaco y en los ácidos; es algo soluble en el acetato férrico; hirviendo esta solucion se precipita acetato férrico básico y con él todo el ácido fosfórico del líquido en forma de fosfato férrico básico: cuya última combinacion es la que se obtiene siempre mezclada con hidrato de óxido férrico libre cuando se precipita por el amoniaco un líquido que contenga ácido fosfórico y un esceso de óxido férrico. Este precipitado es enteramente insoluble en el agua y en el amoniaco.

d. *El fosfato tri-argéntico* es un polvo amarillo vivo, insoluble en agua, poco soluble en las sales amoniacales y mucho en el ácido nítrico y en el amoniaco; no se altera por el contacto del aire; pero al calor rojo toma color pardo rojizo y se funde sin descomponerse al rojo vivo.

Composicion:	$3AgO$ = 4347,03.	. .	82,99
	PO_5 = 891,55.	. ,	17,01
	5238,58		100,00

e. *El pirofosfato argéntico* es un polvo blanco insoluble é inalterable en el agua aunque sea hirviendo, se disuelve fácilmente en el amoniaco y en el ácido nítrico; el aire no le altera. Cuando se calienta se funde sin descomponerse á una temperatura inferior al rojo, y se transforma en un líquido pardo oscuro que por enfriamiento se cuaja en una masa blanca radiada.

Composicion:	$2AgO$ = 2898,02.	. .	76,48
	PO_5 = 891,55.	. .	23,52
	3789,57		100,00

5. Acido bórico.

Por lo general se dosifica indirectamente el peso de este ácido. Aqui no tenemos que ocuparnos mas que de una de sus combinaciones que es el borato plúmbico, el cual es un polvo blanco, muy poco soluble en agua. Cuando se calienta se funde sin descomponerse, produciendo un hermoso vidrio trasparente. En análisis jamás se obtiene esta sal pura, pues siempre está mezclada con óxido plúmbico libre.

6. Ácido oxálico.

Este ácido se dosifica comunmente en forma de *oxalato cálcico*. Despues de calcinada esta sal se calcula el peso del ácido oxálico que estaba unido con la cal por el del carbonato cálcico producido por la calcinacion. Los caractéres de estas dos sales se han espuesto en el § 47.

7. Fluórido hídrico.

El peso de este ácido se determina siempre en forma de *fluoruro cálcico*. Cuando se ha obtenido por precipitacion tiene el aspecto de una sustancia gelatinosa y es muy difícil de lavar. Adquiere algo mas de cuerpo y no es tan gelatinoso cuando se digiere con amoníaco antes de echarlo sobre el filtro. Es enteramente insoluble en agua, como tambien en los ácidos disueltos en ella. Apenas es soluble en el clórido-hídrico difundido, pero lo es mas en el concentrado. El ácido sulfúrico lo descompone en sulfato cálcico y en fluórido-hídrico. Es inalterable al aire y al agua débil, pero se funde á una temperatura muy elevada.

Composicion:		
Ca = 250,00. . .	51,48	
Fl = 235,70. . .	48,52	
485,70	100,00	

8. Ácido carbónico.

Ordinariamente se dosifica este ácido en estado de *carbonato cálcico*, cuyas propiedades hemos descrito en el § 47.

9. Ácido silícico.

Este ácido se dosifica siempre en su estado natural y bajo su modificacion insoluble. Preparado artificialmente de esta manera es un polvo blanco insoluble en agua y en los ácidos, soluble en la potasa cáustica como tambien en las soluciones de los carbonatos de los álcalis fijos. No se altera al aire ni al calor rojo ni se funde sino á un calor sumamente intenso. No tiene accion sobre los colores vegetales. Cuando se evapora la solucion de la modificacion de ácido silícico soluble en agua, añadiéndole un exceso de cualquier ácido volátil, escepto el fluórido-hídrico, se deposita el ácido silícico desde luego en forma de hidrato gelatinoso; y si se evapora la solucion hasta sequedad el hidrato pierde su agua y se transforma en ácido silícico insoluble en esta y en los ácidos.

Composicion:		
Si = 184,88. . .	48,03	
2O = 200,00. . .	51,97	
384,88	100,00	

ÁCIDOS DEL SEGUNDO GRUPO.

§ 68.

1. Clórido hídrico.

No se dosifica sino en forma de *cloruro argéntico*, cuyas propiedades hemos estudiado en el § 56.

2. Brómido hídrico.

Este ácido se determina siempre en su *combinacion argéntica*. El bromuro argéntico obtenido por la via húmeda es una masa de color blanco amarillento enteramente insoluble en el agua y en el ácido nítrico, un poco soluble en el amoníaco,

soluble en una solucion caliente de cloruro amónico, y muy poco soluble en la de nitrato amónico. El cloro le descompone tanto por la via seca como por la via húmeda, transformándole en cloruro argéntico y en bromo libre. Espuesto á la luz se vuelve poco á poco gris y despues negro. Cuando se calienta se funde transformándose en un fluido rojizo que al enfriarse se cuaja en una masa córnea amarillenta. En contacto con el cinc metálico en presencia del agua se descompone en plata metálica esponjosa y en bromuro cíncico.

Composicion:	Ag =	1349,01. . .	57,44
	Br =	999,63. . .	42,56
		2348,64	100,00

3. Yódido hídrico.

Casi siempre se determina el peso de este ácido bajo la forma de *yoduro argéntico ó paládioso.*

a. El yoduro argéntico preparado por la via húmeda es á un precipitado amarillo claro, insoluble en agua y en el ácido nítrico diluido, y muy poco soluble en el amoniaco. El cloro le descompone por la via seca y por la húmeda. El ácido nítrico concentrado y caliente, asi como tambien el sulfúrico en las mismas circunstancias, le transforma con bastante dificultad en yodo libre y en nitrato ó sulfato argéntico. Se ennegrece por su esposicion á la luz. Cuando se calienta se funde sin descomponerse y forma un líquido rojizo que al enfriarse se cuaja en una masa córnea amarilla. En contacto con el cinc en presencia del agua se descompone en plata metálica y en yoduro cíncico.

Composicion:	Ag =	1349,01. . .	45,96
	I =	1585,57. . .	54,04
		2934,58	100,00

b. El yoduro paladioso que se obtiene precipitando una solucion de cloruro paladioso por un yoduro alcalino, es un precipitado en copos pardos que parecen casi negros. Es insoluble en agua y en el clórido-hídrico diluido, y se disuelve en corta cantidad en las soluciones cargadas de cloruro sódico, magnésico, cálcico, etc. No se altera por la accion atmosférica; pero desecado al aire retiene un equivalente de agua, ó sea 5,05 por 100. Espuesto por espacio de mucho tiempo en el vacío ó á una temperatura de 70° á 80°, pierde toda su agua y nada de yodo, pero á 100° pierde algo de este metaloide y entre 300° y 400° se desprende todo el yodo que contenia. Se le puede lavar con agua caliente sin privarle del yodo.

Composicion:	Pd =	662,54. . .	29,47
	I =	1585,57. . .	70,53
		2248,11	100,00

4. Ciánido hídrico.

El peso de este ácido se determina en forma de *cianuro argéntico* cuyas propiedades se han descrito detalladamente en el § 56.

5. Súlfido hídrico.

Para dosificar el azufre de los sulfuros metálicos y del súlfido hídrico se los transforma en *súlfido arsenioso* ó en *sulfato barítico*. Véanse las propiedades del 1.° en el § 66 y las del 2.° en el 45.

§ 69.

1. Ácido nítrico y 2 Ácido clórico.

Estos ácidos nunca se destilan aisladamente, es decir, en aquellas combinaciones en que se hallan intactos, sino mezclándolos con cuerpos. Hemos hablado anteriormente de los cuerpos que se originan de la descomposicion de estos ácidos.

CAPÍTULO IV.

Determinacion del peso de los cuerpos.

En el capítulo anterior hemos estudiado las formas y combinaciones que hacemos tomar á los cuerpos para separarlos unos de otros ó para determinar su peso, con objeto de enseñar á conocer sus propiedades y composicion. Ahora vamos á examinar los métodos especiales con los que se dan á todos los cuerpos las diversas formas bajo las que se les pesa y mide. Sobre este particular es bastante difícil sentar principios generales, porque apenas hay cuerpos cuya determinacion se exija precauciones especialísimas, que aunque insignificantes en apariencia, no por eso son menos indispensables para la exactitud de la análisis.

A fin de que se forme una idea bien clara del objeto de la análisis cuantitativa en la separacion de los cuerpos, es de todo punto indispensable estudiar separadamente las leyes que hay que observar para disolverlos, y las que es necesario seguir para pesarlos. Por consiguiente en este capítulo solo nos ocuparemos de la determinacion del peso de los cuerpos en aquellas combinaciones que solo contienen un ácido y una base, ó un metal y su metaloide. En el capítulo quinto trataremos de la separacion de los cuerpos, haciendo aplicacion de los conocimientos adquiridos en los que le preceden.

Los ácidos del ménstruo los reuniremos con las bases por razon de su accion sobre el súlfido hídrico, segun hemos hecho en la análisis cualitativa.

El estudio de cada cuerpo versa principalmente sobre dos puntos esenciales, su *disolucion*, ó sea los métodos mas cómodos que debemos seguir para disolver á él ó á sus compuestos; y segundo, su *desecacion*, esto es, la práctica mas conveniente para pesarlos. Al detallar cada uno de los métodos de desecacion, hablaremos primero de su *practica* razonada y despues de su *grado de exactitud*. Todos cuantos se hayan ocupado un tanto en análisis cuantitativas, saben bien que frecuentemente la análisis no conduce á hallar el peso de las sustancias que se estudian absolutamente como debiera ser, y que es una para cualidad si alguna vez se encuentra idéntico con él. Por consiguiente se deje comprender cuán importante es inquirir la causa de esto y conocer perfectamente hasta donde llega la exactitud de los diferentes métodos analíticos.

En cuanto á la causa de tales *errores*, ó bien reside exclusivamente en la manera de *la análisis*, ó en esta juntamente con el *método*. En este último caso el método lleva consigo un foco de errores. Si ocurre en primer lugar saber si supuesto la análisis *verdadera* con el mayor cuidado se podria llegar á resultados perfectamente exactos; y la práctica no tarda en enseñarnos que si bien apoyando se con este modo se consigue hacer análisis bastante exactas, pueden sin embargo no serlo absolutamente. Para convencerse de la imposibilidad de conseguir una certeza ma-

temática en nuestras análisis, basta recordar que los pesos de que usamos no son absolutamente exactos; que nuestras balanzas no son absolutamente justas; ni nuestros reactivos absolutamente puros; que no justificamos en el vacío los pesos hallados al aire libre; que el estado higrométrico del aire varía á cada momento; que el de las sustancias que se pesan dos veces de seguída varía con él; que no sabemos sino por aproximacion el peso de las cenizas de cada filtro; que cuando se evaporan muchos líquidos, se volatilizan con su vapor indicios de las sales fijas que contienen; y por último que nuestras lociones, etc., nunca son completamente suficientes para conservar nuestras vasijas limpias y preservarlas del polvo.

Las faltas inherentes á los métodos analíticos casi siempre dependen de que los precipitados no son enteramente insolubles; de que los compuestos que se calientan al fuego rojo no resisten perfectamente á esta temperatura; de que los que se desecan se volatilizan en parte, etc. Rigorosamente hablando no hay un método de análisis que esté absolutamente á cubierto del riesgo de errores análogos, pues que el sulfato barítico que es la sal mas insoluble que manejamos no es sin embargo enteramente insoluble en agua. De aquí se deja conocer que cuando decimos que un procedimiento analítico es esacto, ó que no ofrece peligro de error se debe entender únicamente, que los pequeños á que está sujeto son inevitables porque no tenemos otro método mas esacto de dosificacion. Por consiguiente quede sentado que todos los procedimientos analíticos estan sujetos á errores. Facil es conocer que como estos peligros de error en unos casos se aglomerarán y en otros se compensarán, cada método tendrá su riesgo bien conocido para que podamos limitarle con bastante precision; y por consiguiente cuanto mas circunscritos sean estos límites mas esacto será el método analítico. Para poder apreciar con exactitud la estension de dichos límites se debe operar con el mayor cuidado, de modo que no confundamos los errores inevitables de cada método con los que solo dependen de la habilidad del operador.

Si el método de análisis es bueno, los límites de su exactitud son bastante circunscritos, como podemos convencernos, por ejemplo, dosificando con todo cuidado el cloro, porque hallaremos entonces en vez de 100 de cloro cantidades que estarán entre 99,9 y 100,1: siendo tanto mayor la diferencia cuanto menos esacto sea el método: asi por ejemplo cuando se dosifica la estronciana en estado de sulfato, se hallan 99,0 y aun menos de estroncaina en vez de 100 partes. Debemos por lo tanto dedicarnos muy especialmente al juicio crítico de todos los métodos de análisis como un punto de la mayor importancia.

Siempre que hablemos de la esactitud de un procedimiento de análisis espondremos el resultado de la operacion diciendo: en vez de 100 partes de sustancia que debiamos obtener no hemos hallado mas que, x. Observaremos tambien ahora para siempre que los números que se indican se refieren á la sustancia que se quiere dosificar por ejemplo, cloro, azoe, barita, etc. y no á la forma bajo la cual se pesa, esto es, el cloruro argéntico, el cloro-platinato amónico y el sulfato barítico, porque no se pueden comparar bien entre si los resultados sino esponiendolos de este modo.

No basta haber hecho una análisis cuyos resultados esten conformes con los que arroja el cálculo para estar seguros de su exactitud, porque si por ejemplo, se pierde un poco de sustancia y en seguida se lava mal un precipitado, pertenecientes ambos á la misma análisis, es claro que el esceso de peso debido á la

mata la una podrá compensar la pérdida producida por otra causa y conducir á un resultado final exacto. Toda análisis debe repetirse dos veces por lo menos y únicamente en el caso de que las dos operaciones convengan en los resultados, cuanto sea posible, es cuando podremos considerar la análisis como decisiva y bien hecha.

Se puede establecer como principio general que en toda análisis bien ejecutada los resultados son algo inferiores á los que da el cálculo.

Para ponerse cuanto es dable á cubierto de sacar deducciones errones, se debe examinar siempre con la mayor escrupulosidad la sustancia pesada á fin de asegurarse de que todas sus propiedades son las que debe tener. Como en el capítulo precedente se han descrito con todo cuidado las propiedades de estos cuerpos, no haremos aquí mas que remitir al lector al párrafo relativo á cada uno.

I. Dosificacion de las bases en los compuestos en que no entra mas que una base y un ácido, ó un metal y un metaloide.

Primer caso.

Potasa, sosa y amoniaco.

§ 77.

1. Potasa.

a. *Generalidades.*

La potasa y todas sus sales de que vamos á tratar aquí serán disolvente en agua, en la que son mas ó menos solubles. Las sales potásicas de ácido orgánico se convertirán en carbonato potásico mediante una calcinacion preliminar en crisol, tapado.

b. *Dosificacion.*

Se pesa la potasa como hemos dicho en el § 42 en forma *de sulfato, de nitrato, de cloruro y de cloro-platinato potásicos.*

Se dosifican en forma de:

1. Sulfato potásico:

Todas las sales potásicas de ácidos fuertes y volátiles, como el clorato, el bromuro, el nitrato, etc.

2. Nitrato potásico:

La potasa cáustica y todos sus compuestos en que entran ácidos débiles susceptibles de ser desalojados por el ácido nítrico, pero no de transformarse por su accion en ácidos estables: tales son el carbonato y el acetato potásicos.

3. Cloruro potásico.

Todas las sales potásicas de ácidos débiles, volátiles y susceptibles de descomponerse por el ácido nítrico y de convertirse en ácidos mas estables que él; v. g. el sulfuro, el sulfito, el cromato, el silicato y el silicato potásicos.

4. Cloro-platinato potásico:

Todas las sales potásicas de ácidos demas no volátiles, de ácidos volátiles, capaces de descomponerse por los ácidos, y solubles en el alcool, tales como el fosfato y el borato potásicos, y aun otras muchas.

A fin de evitar la efervescencia que se produce siempre que se echa un ácido sobre carbonato potásico tal como se halle en los crisoles en donde se ha ca-

cinado una sal potásica de ácido orgánico, se debe mezclar con cloruro amónico. Empleado un ligero esceso de este último, se evapora todo, se pone al calor rojo y resulta un resíduo formado de cloruro potásico, mientras que el carbonato amónico procedente de la descomposicion se volatiliza enteramente con el esceso de cloruro amónico empleado.

Tambien se puede dosificar la potasa en sus combinaciones con los ácidos fosfórico y bórico, siguiendo los procedimientos que espondremos al tratar de las sales sódicas correspondientes.

Ademas de las sales potásicas que hemos dicho que se deben dosificar en estado de cloro-platinato, se pueden pesar tambien bajo esta forma todas las sales de esta base cuyos ácidos son solubles en alcool. Este compuesto potásico es de una utilidad especial, pues que se emplea para separar la potasa de la sosa.

1. *Dosificacion del sulfato potásico.*

Cuando esta sal está en disolucion en agua se evapora hasta sequedad y se espone el resíduo al calor rojo para pesarle despues, § 22. Antes de calcinarle se debe secar todo lo posible elevando la temperatura insensiblemente. Se debe tener bien tapado el crisol para evitar que salte fuera la sal en caso de decrepitar.

Si la solucion acuosa de la sal contiene ácido sulfúrico libre, se obtiene por la evaporacion bisulfato potásico, cuyo esceso de ácido se le quita con el carbonato amónico, § 42. En el mismo párrafo se hallarán las propiedades del resíduo. Esta operacion debe conducirse con todo cuidado: no está sujeta á error de ningun género.

Para transformar en sulfato las sales de que hemos hablado arriba como el cloruro potásico, etc., se echa en su solucion acuosa una cantidad de ácido sulfúrico mas que suficiente para saturar toda la potasa. Se evapora la solucion hasta sequedad y el residuo se espone al calor rojo. Tratados de este modo el bromuro y yoduro potásicos no debemos usar vasijas de platino. Se ha de tener cuidado de no añadir á la sal demasiado ácido sulfúrico, porque esto ocasionaria una tardanza inútil.

2. *Dosificacion del nitrato potásico.*

Se opera poco mas ó menos como se ha dicho en el núm. 1. El nitrato potásico debe calentarse con precauciou y solo hasta que se haya fundido. A una temperatura mas elevada disminuye de peso, porque pierde parte de su oxígeno. (V. la propiedades del residuo en el § 42). Este método es sencillo y da buenos resultados. En cuanto á la conversion del carbonato potásico en nitrato, consúltese el § 19.

3. *Dosificacion del cloruro potásico.*

Tambien aquí se opera poco mas ó menos como en el núm. 1. El cloruro potásico debe desecarse antes de calcinarse como sulfato, y por idéntica razon. La calcinacion se practica en crisoles tapados á un fuego rojo no muy fuerte para evitar la pérdida producida por la volatilizacion de parte de la sal. No hay inconveniente en que en el mismo líquido que tiene en disolucion esta haya clórido hídrico libre. Las propiedades de esta sal se han esplicado en el núm. 42. Cuando se emplea este método con prudencia da muy buenos resultados. En la segunda di-

sion de este capítulo indicaremos el modo de transformar en cloruro las sales potásicas de que acabamos de hablar, las cuales se encontrarán á continuacion de cada uno de los ácidos con quienes están unidas.

4. *Dosificacion del cloro-platinato.*

a. *El ácido es volátil:* como por ejemplo el nítrico, el acético, etc. Se echa el ácido hídrico en la solucion, despues un exceso de cloruro platínico y se evapora todo en baño de maría hasta sequedad. Al residuo se añade espíritu de vino de 90° C. y se deja en contacto con él por cierto tiempo. Despues con un frasco de surtidor lleno de alcool, se trasmite el residuo del cloro platinato potásico á un filtro pesado de antemano. Se lava la sal con alcool, se desece el filtro á 100° y se pesa (§ 20 b.

b. *El ácido es fijo.* Es por ejemplo el tartárico ó el bórico. En este caso se debe concentrar todo lo posible la solucion de la sal y añadirle ácido hídrico, un exceso de cloruro platínico y una gran cantidad de alcool bien fuerte, dejándolo todo en contacto por espacio de 24 horas. Se filtra y se trata como se ha dicho en a. el precipitado cuyas propiedades se encuentran detalladamente en el § 42.

Deben observarse escrupulosamente todas las prevenciones indicadas para la ejecucion de este método á fin de utilizar las grandes ventajas que ofrece. Siguiéndolo, resultan en general para la potasa cantidades algo inferiores á las que realmente deben resultar, lo cual proviene de que el cloro-platinato potásico no es absolutamente insoluble ni aun en el alcool concentrado.

§ 73.

2. Sosa.

a. Disolucion.

Todo cuanto se ha dicho en el § 71 respecto de la potasa es aplicable á la sosa y sus sales.

b. Dosificacion.

El paso de la sosa se determina segun hemos visto en el § 43 en forma de *sulfato, nitrato, cloruro ó carbonato sódico.*

Se dosifican en forma de:

1. Sulfato sódico,
2. Nitrato sódico,
3. Cloruro sódico:

Todas las sales sódicas correspondientes á las potásicas de que hemos hecho mencion en los mismos números.

4. Carbonato sódico:

La sosa cáustica, el bicarbonato sódico y las sales sódicas de ácidos orgánicos.

La sosa del sulfato es la mas conveniente para indagar con facilidad la sosa de su borato (§ 102.)

La sosa del fosfato sódico se dosifica en estado de cloruro (§ 101.)

La sosa de las sales de ácidos orgánicos se determina como los compuestos potásicos correspondientes en forma de cloruro ó de nitrato, ó bien en el de carbonato, lo cual no es posible hacer con la potasa. La forma de carbonato es la mejor para la dosificacion.

1. *Dosificacion del sulfato sódico.*

Cuando se halla solo en una solucion se evapora hasta sequedad, se calienta al fuego rojo y se pesa el residuo (§ 22.) No hay riesgo de perder alguna porcion de sal durante la calcinacion, pues que no decrepita como el sulfato potásico. Cuando la sal está en estado de bisulfato se la transforma en sal neutra por medio del carbonato amónico (§ 43.) (Véanse las propiedades de esta sal § 43.) Este método es tan exacto como sencillo.

2. *Dosificacion del nitrato sódico.*

Se opera como se ha dicho en el núm. 1. Todo cuanto hemos espuesto en el § 71 relativamente á la dosificacion del nitrato potásico es aplicable á la de esta sal. Las propiedades del residuo se hallarán en el § 43.

3. *Dosificacion del cloruro sódico.*

Se opera del mismo modo que en el núm. 1. Las reglas que deben observarse en la dosificacion de esta sal son las mismas que las indicadas relativamente á la sal potásica correspondiente. Propiedades de la sal. V. el § 43.

En la segunda division de este capítulo se indicará el modo de transformar en cloruro el sulfato, cromato, clorato y silicato sódicos, al hablar del ácido de cada una de estas sales.

4. *Dosificacion del carbonato sódico.*

Cuando esta sal está en disolucion se evapora hasta la sequedad, se espone al calor rojo y se pesa el residuo, cuyas propiedades se hallan descritas en el § 42. Los resultados que se obtienen son perfectamente exactos.

Para transformar la sosa cáustica en carbonato se echa en su solucion acuosa un esceso de carbonato amónico, se evapora á un calor suave esta solucion y el residuo se espone al calor rojo.

Basta calentar al fuego rojo el bicarbonato sódico para transformarle en carbonato neutro. La temperatura debe elevarse gradualmente y con precaucion tapando el crisol. Cuando el bicarbonato sódico está en disolucion se le hierve en un balon que se debe colocar con el cuello inclinado. El esceso de ácido carbónico se desprende; se evapora la solucion hasta sequedad y se calienta al fuego rojo el residuo.

Para dosificar en forma de carbonato la sosa de las sales sódicas de ácidos orgánicos se calcinan en un crisol de platino tapado al principio, que despues se abre. La temperatura debe aumentarse muy suavemente. Luego que la masa deja de entumecerse se inclina el crisol, se pone la tapadera del modo que indica la fig. 26 pág. 48 y se calienta al rojo débil hasta que se haya quemado en lo posible todo el carbon, hecho lo cual se calienta con agua el contenido del crisol y se filtra la solucion para separarla del carbon. Se lava bien el filtro, se evaporan hasta la sequedad la solucion y las aguas de locion, y el residuo se espone al calor rojo. Cuando solo está mezclada con el carbonato sódico en el crisol una cortísima cantidad de carbon, por ejemplo, algunos miligramos, se puede tambien pesar el crisol con lo que contiene despues de calcinarle, tratarlo todo con agua, y echarlo en un filtro que se tiene pesado de antemano y en el cual se quedará el carbon, que se deseca, se pesa, y se resta del peso obtenido anteriormente que era el del carbonato sódico mas el carbon. Uno y otro método dan buenos resultados cuando se condu-

en con tino. Una esperiencia que se ha descrito en el núm. 47 y que se practicó con objeto de conocer el valor del segundo método, dió 99,7 en lugar de 100. Cuando la cantidad de carbon mezclado con la sal asciende de 10 á 20 milígramos, los errores que pueden cometerse al pesar esta sustancia son de bastante consecuencia para que dejemos de adoptar en semejante caso el primer método de dosificacion.

§ 73.

3. Amoniaco.

a. Disolucion.

El amoniaco es soluble en el agua, lo mismo que todas sus sales de que nos vamos á ocupar aquí. Mas adelante veremos que, sin embargo, no es necesario en todos los métodos de análisis tener primero las sales amoniacales en disolucion.

b. Dosificacion.

El amoniaco se dosifica segun el § 48 en forma de cloruro ó de cloro-platinato amónico. Con esta última sal se puede determinar su peso directa ó indirectamente. Algunas veces también se deduce el peso del amoniaco del volúmen de azoe que produce cuando se le quema.

Se transforma en:

1. Cloruro amónico,

El amoniaco cáustico y las sales amoniacales de ácidos débiles y volátiles, como el carbonato, el sulfuro amónico, etc.

2. Cloro-platinato amónico,

a. Directamente.

Las sales amoniacales de ácido soluble en el alcool, como por ejemplo el nitrato y el fosfato amónico.

b. Indirectamente.

Las sales amoniacales de ácidos insolubles en el alcool, ó que lo descomponen, v. g. el cromato amónico.

No es el amoniaco de las sales que se acaban de nombrar, el único que se puede dosificar haciéndole pasar indirectamente al estado de cloro-platinato, sino también el de todas las demas sales amoniacales. Igualmente se puede conocer el amoniaco contenido en todas las combinaciones de esta base salinificable, por el volúmen de azoe que produce cuando se quema.

Cuando se tiene una solucion acuosa de cloruro amónico, se evapora hasta sequedad en baño de agua y se deseca á 100° el residuo hasta que deje de perder de peso, § 22. Este método da resultados muy seguros, porque la cantidad de cloruro amónico que se evapora durante su desecacion es enteramente insignificante, de lo que nos hemos cerciorado mediante la esperiencia descrita en el núm. 10 que dió 99,91 en vez de 100. V. los detalles de esta esper. Como la presencia del cloruro hídrico libre en el líquido en nada varia el procedimiento, convendrá saturar con este ácido el amoniaco que se quiera hacer pasar al estado de cloruro. Cuando se trata de dosificar el carbonato amónico se opera absolutamente lo mismo, mas que se sobresatura de ácido y se empieza á evaporar en un baño mediano como se ha dicho en el § 22. Lo mismo se hace con el sulfhídrato amónico que

se filtra despues de sobresaturarle de ácido con objeto de retener algunos indicios de azufre que pueden no haberse desprendido en estado de súlfido hídrico: en seguida de lo cual se evapora la solucion hasta sequedad.

2. *Dosificacion del cloro-platinato amónico.*

α. Dosificacion directa.

Se opera idénticamente lo mismo que para la dosificacion de la potasa en forma de cloro-platinato potásico, § 71, siguiendo el procedimiento α respecto de las sales de ácido volatil y el procedimiento β para las de ácido fijo, cuyo método da buenos resultados. Para comprobar la análisis se puede quemar el filtro con el cloro-platinato amónico, calculando la cantidad de amoniaco por el residuo de platino metálico que se obtiene. Los resultados de ambas análisis deben ser iguales entre sí. Esta calcinacion debe hacerse en un crisol tapado y á un calor muy lento. Lo mejor que se puede hacer es calentar suavemente por algun tiempo en el crisol tapado el precipitado envuelto en el filtro, despues se quita la tapadera, se inclina el crisol, y aplicándole el fuego rojo se quema fácilmente el filtro. Cuando el cloro platinato es puro, lo que es fácil conocer por su color y su aspecto, no hay necesidad de esta comprobacion. Si no se calcina con precaucion esta sal suelen resultar pérdidas por efecto de que los vapores de cloruro amónico arrastran mecánicamente consigo algo de cloro-platinato amónico.

β. *Dosificacion indirecta.*

Esta determinacion se hace absolutamente del mismo modo que la del azoe en las análisis orgánicas. Como hemos de consagrar un capitulo especial á la análisis orgánica elemental, volveremos á tratar de esta dosificacion en el § 149.

3. *Dosificacion del amoniaco por medio de su azoe.*

Respecto de este modo de dosificacion repetimos lo que acabamos de decir en el párrafo anterior. V. § 147 y 148.

SEGUNDO GRUPO DE BASES.

Barita, estronciana, cal, magnesia..

§ 74.

1. Barita.

a. Disolucion.

La barita cáustica y muchas sales de esta base se disuelven en agua. Las que son insolubles se disuelven sin dificultad en el clórido hídrico diluido, á escepcion del sulfato. Una vez unida la barita con el ácido sulfúrico es necesario para poderla disolver fundirla con carbonato sódico-potásico, etc., § 100.

b. Dosificacion.

Como hemos visto en el § 45 se pesa la barita en forma de *sulfato*, *de carbonato* y con menos frecuencia y para separarla de la estronciana en la de *fluosilicato*. V. § 117.

Esta base se puede transformar en:

1. Sulfato barítico:

a. Por precipitacion.

Aplicable á todas las combinaciones barílticas.

b. Por evaporacion.

Respecto de todos los compuestos baríticos de ácido volátil y que no encierran cuerpos fijos.

2. Carbonato barítico.

a. En todos los compuestos baríticos solubles en agua.

b. En las sales baríticas de ácido orgánico.

La baryta se destina casi siempre en forma de sulfato obtenido por precipitacion: cuyo método es tambien el mejor para separar la baryta de los demas bases. Siempre que se puedan dosificar los compuestos baríticos por evaporacion se debe emplear este procedimiento, porque da resultados directos y muy exactos cuando no hay que evaporar grandes masas de líquido.

La baryta no se destina en estado de carbonato por lo mal humeda sino cuando no se quiere ó no se puede precipitarla en forma de sulfato.

1. *Dosificacion del sulfato barítico.*

a. Por precipitacion.

Se disuelve en suficiente cantidad de agua la solucion acuosa ó clorhídrica del compuesto barítico que se quiera analizar y se calienta á 100° C. Se añade entonces ácido sulfúrico diluido hasta que deje de precipitar. Se agita fuertemente con una varilla de vidrio que se lava despues recogiendo en la misma vasija el agua de lavacion. Se tapa y deja en reposo hasta que el precipitado se sedimente por completo y el líquido aparezca trasparente en lo cual suele tardar unas doce horas.

Se decanta con precaucion el líquido en otro vaso de precipitados teniendo mucho en cuenta de que no arrastre consigo partículas algunas de precipitado, aguardando para decantarlo á que el líquido esté perfectamente claro. Si no se procediera así, como sucede casi siempre, se podrá filtrar. Cuando ya haya pasado todo el líquido de lavar se echa sobre el mismo filtro el precipitado que está en el vaso, agitándolo para que no quede nada en él, con un poco de una solucion caliente y bastante concentrada de cloruro amónico y echándolo todo sobre el filtro mismo, ó sobre otro humedecido previamente con agua de lavar separada por decantacion en que se formó el precipitado. Luego que esto está bien escurrido, se añade en el vaso una nueva porcion de solucion caliente de cloruro amónico, con la que se lava perfectamente ayudándose con una varilla de vidrio. Tanto estas aguas de lavar como todas las demas que se usen en seguida para limpiar el vaso hasta las últimas trazas de precipitado se añaden sobre el filtro. No hay que advertir que hasta que hayan filtrado las primeras aguas no se echan otras nuevas en el filtro.

Luego que se quita el precipitado del contacto con el líquido madre con frecuencia adhieren á sus paredes algunas partículas de sulfato barítico, las cuales se desprenden con facilidad con las barbas de una pluma.

Siguiendo el procedimiento indicado es siempre fácil separar un precipitado de sulfato barítico del líquido en que se encuentra, cuando no se trata para filtrar mas que papel ordinario. Los demas procedimientos de decantacion son dificultosos, porque generalmente sino muy rara vez que filtra la solucion bien clara.

Se lava el precipitado primero con una solucion diluida y caliente de cloruro amónico, y despues con agua caliente hasta que el líquido filtrado no enturbie ab-

solutamente la solucion de cloruro barítico: entonces se puede secar el precipitado y tratarle del modo que hemos dicho en el § 31.

b. Por evaporacion.

Se añade al liquido un esceso de ácido sulfúrico y se evapora enteramente en baño de agua en una cápsula de platino pesada de antemano. Se hace evaporar el esceso de ácido sulfúrico calentando el residuo en baño de aceite ó en una corriente de aire caliente y despues se espone al calor rojo. Cuando se emplea este procedimiento es menester procurar no añadir un grande esceso de ácido sulfúrico y cuidar de que sea perfectamente puro.

Las propiedades del sulfato barítico se han indicado en el § 45.

Los dos métodos que acabamos de examinar dan resultados muy exactos cuando se conducen bien.

2. *Dosificacion del carbonato barítico.*

a. En las soluciones.

Despues de diluir suficientemente la solucion barítica que se halla en un vaso para precipitados, se echa amoniaco, y encima un esceso de carbonato amónico. Se abandona la mezcla por algunas horas en un sitio caliente, se filtra, se lava el precipitado con agua adicionada con un poco de amoniaco, se seca y se espone al fuego rojo, § 31. Véanse las propiedades del precipitado en el § 45. Este método de dosificacion origina una pequeña pérdida debida á que el carbonato barítico no es enteramente insoluble: pero es tan insignificante, que se puede despreciar: el ensayo directo núm. 48 ha dado por resultado 99,79 en vez de 100. La barita se dosifica con mas facilidad y prontitud en forma de carbonato que no en la de sulfato.

b. En las sales de ácido orgánico.

Se calientan lentamente en un crisol de platino, tapado, hasta que no se desprendan mas vapores. Entonces se inclina el crisol colocando la tapadera del modo que hemos dicho en el § 32, y se calienta al fuego rojo hasta que todo el carbon haya desaparecido y que el carbonato se haya vuelto enteramente blanco. Se deja enfriar el precipitado y se humedece con una solucion concentrada de carbonato amónico que se calienta suavemente para volatizarle: despues se eleva la temperatura al rojo débil y luego se pesa. Los resultados son muy satisfactorios por este método. La investigacion directa núm. 49 da 99,61 en vez de 100. Las pérdidas que se esperimentan constantemente en tales dosificaciones provienen de que al calor rojo se marchan algunas partículas de precipitado, siendo tanto mayor su cantidad cuanto mas bruscamente se calientan al principio de la operacion.

Cuando no se tiene cuidado de humedecer el precipitado con carbonato amónico antes de pesarle, la pérdida es muy considerable, porque se forma barita cáustica siempre que se calienta al rojo el carbonato barítico con carbon, desprendiéndose óxido carbónico.

§ 75.

2. Estronciana.

a. Disolucion.

Todo cuanto se ha dicho de la barita en el § 74 es aplicable á la estronciana y sus combinaciones.

b. Dosificacion.

La estronciana se dosifica en forma de *sulfato* ó de *carbonato*, V. § 46. Se la puede transformar en:

1. Sulfato estróncico.

a. Por precipitacion.

Aplicable á todos los compuestos estróncicos.

b. Por evaporacion.

Aplicable á todas las sales estróncicas de ácido volátil, cuando no contienen sustancias fijas.

2. Carbonato estróncico.

α. En todos los compuestos bariticos solubles en agua.

β. En las sales estróncicas de ácido orgánico.

La estronciana no se puede dosificar con precision en estado de sulfato, sino cuando no hay inconveniente en añadir alcool á la solucion de que se la quiere precipitar. Cuando esto no es hacedero y es imposible destilarla evaporándola con ácido sulfúrico en exceso, no hay mas medio que determinar su peso en forma de carbonato.

1. *Dosificacion del sulfato estróncico*

a. Por precipitacion.

Se echa un exceso de ácido sulfúrico diluido en agua en la solucion estróncica, que no debe estar muy diluida. Se la añade una cantidad de alcool igual por lo menos á la masa del líquido ántes, y se deja en quietud la mezcla por algunas horas. Se filtra, se lava el precipitado con alcool ántes, se seca y se expone al calor rojo. V. § 31.

Cuando no es posible añadir alcool á la mezcla, es necesario tener cuidado de no precipitar sino las lejías bastante concentradas y abandonarlas en un sitio frio. Se filtra y se lava el precipitado con agua fria, hasta que el agua de lavar no salga sensiblemente ácida y no deje residuo apreciable cuando se evapora sobre una lámina de platino. Si queda todavía ácido sulfúrico en el filtro, se amagrece y se descompone al secarse. Si por el contrario se lava escesivamente el precipitado, se pierde parte de él.

No se debe calentar al rojo el precipitado obtenido sino despues de bien seco, para impedir que sus partículas mas sutiles sean arrastradas mecánicamente durante la operacion. Se debe tambien evitar mucho de que quede la menor cantidad posible de precipitado pegado al filtro, el cual se quema en la tapadera del crisol, porque infaliblemente se pierde algo de él como se infiere por el color carmesí que toma la llama de la lámpara durante esta operacion. En cuanto á los caractéres de este precipitado, V. el § 46. Siempre que se efectúa esta dosificacion por medio del alcool y con todas las precauciones indicadas resultan números perfectamente exactos. Cuando se dosifica el sulfato estróncico en presencia del agua sola siempre hay pérdida, porque no es cabalmente insoluble en ella. Diversas esperiencias directas, núm. 59, hechas con el objeto de apreciar el valor de este último modo de dosificacion, han dado 95,12 y 98,02 en lugar de 100. Cuando se conoce el grado de solubilidad del sulfato estróncico en el agua pura y acidulada, dá sin embargo este método resultados exactos, porque es fácil corregirlos pesando ó midiendo la cantidad de agua que ha estado en contacto con el

precipitado. La esperiencia directa, núm. 51, hecha para conocer el valor de esta correccion, ha dado 99,77 en vez de 100.

b. Por evaporacion.

V. el procedimiento indicado respecto de la barita en el § 74, 1, *b*, el cual es enteramente aplicable á la estronciana:

2. *Dosificacion del carbonato estróncico.*

a. En las soluciones.

Se opera absolutamente lo mismo que para el carbonato barítico, § 74,2, *a*. V. los caractéres del precipitado en el § 46. Como el carbonato estróncico es casi absolutamente insoluble en el agua que contiene carbonato amónico y amoniaco cáustico, este modo de dosificacion da resultados muy exactos, ó por lo menos bastante mas que los que se obtienen dosificando la estronciana en estado de sulfato en su solucion acuosa sin corregir los resultados obtenidos. La esperiencia directa, número 52, ha dado 99,82 en vez de 100 de carbonato estróncico, estraido de una solucion amoniacal.

b. En las sales de ácidos orgánicos.

Se opera exactamente lo mismo que para la barita, § 74,2, *b*, y los resultados que se obtienen son igualmente exactos.

§ 76.

B. Cal.

a. Disolucion.

Todo cuanto se ha dicho de la barita en el § 74 es aplicable á la cal y sus compuestos. El fluoruro cálcico se transforma en sulfato tratándole por el ácido sulfúrico; y el sulfato resultante se descompone, si se quiere, fundiéndole con un carbonato alcalino.

b. Dosificación.

El peso de la cal se determina, § 47, pesándola en forma de *sulfato ó de carbonato*. Se la puede obtener en el primer estado por evaporacion ó por precipitacion: y en el segundo transformándola primero en oxalato y precipitándola con un carbonato; ó bien descomponiendo cualquiera de sus sales orgánicas al calor rojo.

La cal se puede transformar en:

1. Sulfato cálcico.

a. Por precipitacion.

De todas las sales cálcicas de ácido soluble en alcool cuando no contienen otras sustancias insolubles en este.

b. Por evaporacion.

De todas las sales cálcicas de ácido volátil que no estén mezcladas con materias fijas.

2. Carbonato cálcico.

a. Precipitado por el carbonato amónico.

De todas las sales cálcicas solubles en agua.

b. Precipitado en forma de oxalato por el oxalato amónico.

De todas las sales cálcicas solubles en agua ó en el clórido hídrico.

c. Por calcinacion.

De las sales cálcicas de ácido orgánico.

El procedimiento indicado en 2, *b* es el que se usa mas de los tres y da resultados muy exactos. El método descrito en 1, *b*, tambien tiene igual precision. Por lo general no se emplea el método 1, *a*, sino cuando se trata de separar la cal de las otras bases y el método 2, *a*, para separar de los álcalis la cal y las demas tierras alcalinas.

1. *Dosificacion del sulfato cálcico.*

a. **Por precipitacion.**

Se echa en la solucion de la sal caliza un esceso de ácido sulfúrico diluido: se añade á la mezcla dos veces su volumen de alcool y se deja todo en quietud por algunas horas. El precipitado se recoge sobre un filtro en el que se lava *perfectamente* con alcool, despues se seca y se calcina al rojo, § 31. V. las caracteres de esta sal en el § 47.

Siguiendo exactamente este método de dosificacion indicado se obtienen resultados muy satisfactorios. La esperiencia descrita en el núm. 55 ha dado 99, 64 en vez de 100.

b. **Por evaporacion.**

Se debe operar exactamente lo mismo que con la baryta § 74, 1, *b*.

2. *Dosificacion del carbonato cálcico.*

a. **Precipitado por el carbonato amónico.**

Se opera absolutamente como con la baryta, § 74, 2, y se debe tener mucho cuidado de elevar al calor rojo la sal con mucha lentitud, *manteniéndola* á esta temperatura por algunos instantes. V. los caracteres del residuo en el § 47. Este procedimiento de dosificacion da resultados exactos cuando se cumplen con todas las precauciones que se requieren.

Cuando se usa el precipitado con agua cargada de amoniaco sino con agua pura resulta pérdidas *considerables* como se prueba la esperiencia *directa* núm. 56, la cual dió 99,17 en vez de 100.

b; **Precipitado en forma de oxalato por el oxalato amónico.**

α. Se tiene una sal cálcica soluble en agua. Se echa un esceso de oxalato amónico en la solucion caliente de la sal se añade amoniaco hasta que el líquido huela á él, despues se tapa el vaso de precipitados con un cristal y se deja en quietud en un sitio caliente hasta que todo el precipitado se haya sedimentado. Entonces se echa sobre un filtro, siguiendo absolutamente la misma marcha que con el sulfato barítico, § 74, 1, con la diferencia de que en lugar de emplear una solucion de cloruro amónico se usa simplemente agua caliente. Cuando quedan particulas de precipitado pegadas á las paredes del vaso con tanta fuerza que no son posible desprenderlas por medios mecánicos, se deben disolver en algunas gotas de ácido hídrico muy diluido, precipitar esta solucion, en un vaso pequeño, con amoniaco y añadir este precipitado al ya obtenido.

Si no se opera exactamente del modo indicado, el líquido filtra turbio.

Luego que se ha lavado bien el precipitado se seca en el embudo, se pasa á un crisol de platino y despues se quema sobre la tapadera el filtro, separando antes en cuanto sea posible todo el precipitado. Hecho esto, y para impedir que caigan las cenizas del filtro en el precipitado, se pone la tapadera vuelta sobre el crisol que se

caliente primero muy suavemente, y despues un poco mas hasta que el fondo del crisol se enrojezca débilmente, á cuya temperatura se le deja espuesto por 10 ó 15 minutos y despues de frio se pesa. El residuo debe ser completamente blanco ó cuando mas tener un ligero viso gris. Despues de pesarle se humedece con un poco de agua el contenido del crisol y se ensaya con una tirita de papel de cúrcuma humedecido: si pardea, es señal de que se ha calentado demasiado. Se lava el papel con algunas gotas de agua que se echan en el crisol y se le añade un poco de carbonato amónico puro. Se evapora hasta sequedad en baño de agua si es posible; despues se espone al rojo débil, y se pesa, pudiendo considerar como exactos los datos que resulten de esta dosificacion que son algo mayores que los del primer peso. Esta segunda evaporacion con el carbonato amónico se puede escusar si se observan exactamente las reglas que hemos dado antes sobre el modo de calentar la sal al calor rojo. V. en el § 47 las propiedades del precipitado y de su residuo. Los resultados de este método son sumamente precisos, pues que la esperiencia directa núm. 55 ha dado 99,99 en vez de 100.

Muchos químicos no descomponen el oxalato cálcico, contentándose con recojerle sobre un filtro pesado de antemano, y pesándole con él despues de seco á 100 grados. La fórmula Ca O, $C_2 O_3$, no es la del precipitado tratado de este modo sino mejor Ca O, $C_2 O_3$ + HO, lo cual debe tenerse en cuenta en el cálculo de las análisis. Este método es mas difícil y no tan exacto como el anterior. La esperiencia directa número 56 ha dado 100,45 en vez de 100.

β. Se tiene una sal cálcica insoluble en agua. Se la disuelve en el clórido hídrico diluido. Cuando el ácido de la sal es susceptible de desprenderse por este tratamiento, como v. g. el ácido carbónico, ó bien se puede separar de la cal mediante la evaporacion como sucede al ácido silícico, se trata la solucion segun α despues de separar de la cal totalmente el ácido. Si no se halla en este caso, v. g. si es el ácido fosfórico, se emplea para separar la cal de su solucion ácida el procedimiento siguiente. Se neutraliza el ácido libre en el líquido echando amoniaco hasta que empiece á producirse un precipitado que se redisuelve añadiendo una gota de clórido hídrico. Despues se echa un esceso de oxalato amónico, y luego acetato potásico; se deja en reposo y en seguida se procede como se ha dicho en α. El objeto de esta operacion es unir el clórido hídrico libre del líquido con las bases del oxalato amónico y del acetato potásico, cuyos ácidos puestos en libertad no disuelven sensiblemente el oxalato cálcico, de manera que no pueden perturbar los resultados de la análisis. La esperiencia directa núm. 57 dá 99,78 en vez de 100.

c, Por calcinacion.

La calcinacion debe conducirse del mismo modo que la de la barita § 74, 2, *b*, debiendo cuidar mucho de enrojecer débilmente el residuo despues de evaporado hasta sequedad con el carbonato amónico. Esta última operacion conviene repetirla dos veces para asegurarse de que toda la masa está perfectamente carbonatada. La dosificacion hecha por este método es tan exacta respecto de la cal como de la barita.

§ 77.

4. Magnesia.

a. Disolucion.

La mayor parte de los compuestos magnesianos son solubles en agua; los que no lo son se disuelven en el clórido hídrico, empleando algunos silicatos.

b. Dosificacion.

La magnesia se pesa segun el § 48 en forma de *sulfato*, de *pirofosfato* o de *magnesia pura*.

Esta tierra se puede transformar en:

1. Sulfato magnésico.

a. *Directamente.*

En todas las combinaciones magnésicas de ácido volátil cuando no contienen otras materias fijas.

b *Indirectamente.*

En todos los compuestos magnésicos solubles en agua sólos ó tambien en los insolubles pero que se disuelven en el clórido hídrico simplemente en caliente. Este método puede emplearse cuando la solucion no contiene sales amoniacales.

2. Pirofosfato magnésico,

En todas las combinaciones magnesianas sin excepcion.

3. Magnesia pura,

4. En las sales magnésicas de ácido orgánico ó de ácido inorgánico volátil.

5. En el cloruro magnésico y en todas las combinaciones magnesianas capaces de reducirse á esta forma.

La magnesia conviene dosificarla en estado de sulfato siempre que se pueda.

La dosificacion indirecta, que no se usa sino en algunas separaciones, se deberá escusar en cuanto sea posible.

La forma de *pirofosfato* es la que mas frecuentemente conviene para dosificar la magnesia, especialmente cuando se trata de separarla de las otras bases. Mas adelante hallaremos ver que este método de dosificacion es exacto, aunque generalmente no se crea asi.

La magnesia no se dosifica por lo comun en estado de óxido puro ostraido del cloruro magnésico; sino para separarla de los álcalis fijos.

Las combinaciones que forma la magnesia con el ácido fosfórico se descomponen del modo que diremos en el § 101.

1. *Dosificacion del sulfato magnésico.*

a. Directa.

En una solucion de magnesia se echa ácido sulfúrico puro y diluido en cantidad mas que suficiente para saturar toda la magnesia: se evapora todo en baño de agua hasta sequedad en una cápsula de platino pesada de antemano. Se tapa la cápsula y se continúa calentándola suavemente en baño de aire ó de arena hasta que se haya desprendido todo el esceso de ácido sulfúrico, y por último se calienta la sal en rojo débil por algun tiempo, se deja enfriar y se pesa. Si mientras se calienta la mezcla en baño de arena no se desprenden vapores de ácido sulfúrico, será señal de que no se ha añadido bastante cantidad de él, en cuyo caso se deberá dejar enfriar la mezcla, añadirle mas ácido y volver á empezar. Pero tambien debemos

guardarnos de emplear en esta sobresaturacion un gran esceso de ácido sulfúrico, porque se prolongaria demasiado la evaporacion. El residuo no debe calentarse á un rojo muy fuerte, pero sí pesarle tan pronto como sea posible: sus caractéres se han indicado en el § 48.

Las análisis hechas por este procedimiento son exactas.

b. Indirecta.

Se pone la solucion magnésica en un balon y se eleva la temperatura hasta 100° C. Entonces se añade un esceso de agua de barita saturada y bien clara: se mantiene todavía la mezcla por algun tiempo á una temperatura próxima á la ebulicion y se echa todo sobre un filtro. El precipitado se lava perfectamente en agua hirviendo y despues se disuelve en el mismo filtro con clórido hídrico diluido y caliente. Se lava bien el filtro y se continúa como se ha dicho en *a*. Si añadiendo á esta solucion un poco de ácido sulfúrico se forma un precipitado blanco de sulfato barítico, es señal de que no se ha logrado evitar completamente el acceso del ácido carbónico del aire durante la operacion y que ha tenido tiempo de unirse con la barita. En este caso se debe dejar sedimentar el líquido, filtrarlo y evaporarlo: ó bien evaporarlo todo, pesarlo, redisolverlo en agua y echar en un filtro el sulfato barítico que quede sin disolver, cuyo peso se resta del residuo, § 74, 1, *a*. Por este medio se obtienen cantidades algo menores de las que en realidad existen, lo cual es debido á que el hidrato magnésico es ligeramente soluble en agua. Ademas este procedimiento es bastante complicado, y por lo tanto es difícil obtener resultados algo exactos. (V. § 116, *a*.)

2. *Dosificacion del pirofosfato magnésico.*

Se echa cloruro amónico en el vaso de precipitados en que está la solucion magnésica y se añade un ligero esceso de amoniaco. Si este produce un precipitado en el líquido, se le debe hacer desaparecer añadiendo mas cloruro amónico. Entonces se vierte en el líquido un esceso de una solucion de fosfato sódico y se agita todo fuertemente con una varilla de vidrio, teniendo cuidado de no tropezar con ella en las paredes de la vasija para evitar que la sal se deposite en su trayecto, al que se adhiere con tanta fuerza que muchas veces es imposible despegarla. Por último se abandona la solucion á sí misma por espacio de 12 horas. Se echa el líquido sobre un filtro y luego el precipitado, agregándole todas las partículas de materia sólida que quedan pegadas á las paredes del vaso, de las que se las desprende con las barbas de una pluma y algunas gotas del líquido que filtra claro. Luego que ha escurrido bien el precipitado se llena el filtro de agua que contenga 1|8 de su volúmen de amoniaco líquido. Se deja escurrir y se vuelve á empezar la operacion cuatro ó cinco veces hasta que evaporando sobre una hoja de platino una gota del líquido filtrado no deje el menor residuo. Se deseca con cuidado, se introduce el precipitado en un crisol de platino (§ 31) tapado, y se calienta al principio suavemente y despues hasta el rojo vivo. El filtro, despues de desprender de él en cuanto sea posible todo el precipitado, se corta en pedacitos que se queman sobre la tapadera vuelta del crisol, cuya operacion requiere paciencia, porque el filtro es difícil de quemar. Se puede acelerar la combustion total de las partes carbonosas comprimiéndolas con una espatulita de platino contra las paredes candentes del crisol. Acabada la combustion se vuelve la tapadera del crisol que se calienta otra vez, se deja enfriar y se pesa.

V. los caractéres del precipitado y del residuo en el § 48. Este modo de dosi-

cuenta da resultados muy exactos cuando se lava suficientemente el precipitado con agua amoniacal. Las esperiencias directas, núm. 58, a y b, han dado 100,14 y 100,03 en vez de 100.

3. *Dosificacion de la magnesia pura.*

a. En las sales magnésicas de ácido orgánico.

Se introduce la sal en un crisol de platino tapado que se calienta al principio con suavidad, elevando despues la temperatura hasta que no se desprendan mas gases empireumáticos. En seguida se destapa el crisol, colocando la tapadera como se ha dicho en el § 42, y se calienta al rojo hasta que el residuo tenga un color blanco brillantísimo. Las propiedades de este residuo se han indicado en el § 43. Este método da resultados tanto mas exactos cuanto mas lentamente se haya conducido el principio calcinacion. Las cenizas que se obtienen son por lo general algo menores de lo que debian, porque algunas porciones de la sal desaparecen con los productos de la calcinacion. La esperiencia directa núm. 59, ha dado 99,56 en vez de 100. Las sales magnésicas de ácidos sólidos, como son carbónico y el nítrico pueden tambien transformarse en magnesia pura por la simple calcinacion.

b. En el cloruro magnésico.

Se evaporará la solucion en un crisol de porcelana y se añadirá suficiente cantidad de óxido mercúrico para que su oxígeno pueda transformar en óxido todo el magnesio del cloruro. Se evapora en baño de maría, se seca perfectamente y se pesa el crisol, que se calentará primero con precaucion, y despues mas fuertemente, para desprender todo el cloruro mercúrico y el esceso de óxido. Se debe cuidar de no respirar los vapores mercuriales que se desprenden del crisol durante esta operacion, porque son muy peligrosos. El residuo de la calcinacion es magnesia pura que se puede pesar inmediatamente con el crisol, si solo se trata de dosificar; pero cuando se quiere separarla de las demas sustancias, se echa en un vaso donde se lava con agua caliente, despues se seca y se calienta al color rojo. § 31.

Tercer grupo de las bases

Oxidos alumínico y crómico.

§ 75.

1 Alúmina

a. Propiedades.

Casi todos los compuestos alumínicos insolubles en agua se disuelven en el ácido hídrico. La alúmina gelatinosa natural, combinada con los ácidos de arcilla, obsidiana, etc., lo mismo que la alúmina artificial despues de calentada al rojo oscuro, y otras muchas combinaciones alumínicas naturales, no se disuelven en el ácido hídrico sino despues de desagregadas en el carbonato sódico, la potasa cáustica ó el hidrato bárico. Hay muchas combinaciones alumínicas que se deben desagregar con el bisulfato potásico, § 20, γ.

b. Dosificacion.

La alúmina se dosifica siempre en estado de óxido puro, § 30, cuya forma se obtiene precipitándola en estado de hidrato que se calienta al rojo, ó bien con otro procedimiento.

La alúmina pura se puede obtener:

a. Por precipitacion.

De todos los compuestos alumínicos solubles en agua, como tambien de los que sin serlo se disuelven en el clórido hídrico abandonando su ácido.

b. Por calcinacion.

α. De todas las sales alumínicas de ácido volátil, como el nitrato, el cloruro, etc.

β. De todas las sales alumínicas de ácido orgánico.

No se pueden usar estos dos métodos α y β sino cuando la sustancia que hay que analizar no contiene mas materias fijas que la alúmina. Cuando esta se halla combinada con los ácidos fosfórico, bórico, silícico ó crómico, no se la puede dosificar sino por uno de los métodos indicados en la II parte de esta seccion al hablar de dichos ácidos.

Dosificacion de la alúmina pura.

a. **Por precipitacion.**

Se echa una gran cantidad de solucion concentrada de cloruro amónico sobre otra alumínica diluida en agua en un vaso de precipitados. Se añade en seguida un ligero esceso de amoniaco, se calienta por algunos instantes, se filtra y se lava con agua caliente el precipitado que se seca lentamente todo lo mejor que sea posible: despues se calcina (§ 32) y se pesa. Cuando se quiere someter la alúmina al calor rojo, conviene calentarla al principio con suavidad manteniendo tapado el crisol para que no se derramen fuera las partículas de alúmina que saltan de toda su superficie, lo cual es tanto mas espuesto cuanto mas imperfectamente se haya desecado aquella.

Cuando se tenga en solucion sulfato alumínico se debe redisolver en el órido hídrico el precipitado obtenido y precipitarle de nuevo por el amoniaco; y hasta tanto no se le puede pesar. Si se descuida esta precaucion, la alúmina retiene siempre ácido sulfúrico, sea cualquiera la temperatura roja á que se esponga. Véanse las propiedades de la alúmina precipitada y calcinada en el § 49. Este método de dosificacion da escelentes resultados.

Si no se añade á la solucion alumínica cloruro amónico ú otra sal de esta base, pero en su lugar se echa una fuerte proporcion de amoniaco cáustico, hay esposicion de perder grandes cantidades de alúmina.

b. **Por calcinacion.**

α. *Supongamos que las sales alumínicas son de ácido volátil.* Cuando tenemos que tratar tales soluciones se evaporan primero hasta sequedad y se introduce el residuo, ó la sal si estaba ya seca, en un crisol de platino en el que se calienta al principio suavemente, elevando despues la temperatura al rojo blanco mas intenso, en el que se mantiene hasta que el peso del crisol no varíe. V. en el § 49, las propiedades del residuo. Es claro que este residuo será tan puro como es posible. En esta dosificacion no hay motivo alguno de error.

β. *Si la sal alumínica es de ácido orgánico*: se trata absolutamente del mismo modo que los compuestos correspondientes de magnesia, § 77, 3, *a*.

§ 79.

2. Oxido crómico.

a. **Disolucion.**

Hay muchos compuestos crómicos solubles en agua. El hidrato crómico y la

mayor parte de las sales crómicas insolubles en ella se disuelven en el clórido hídrico. El óxido crómico y muchas de sus sales despues de haber estado al calor rojo se vuelven insolubles en los ácidos. Cuando tengamos que tratar compuestos crómicos modificados de este modo, se deben fundir primero con carbonato sódico, § 20, *a*, para poderlos disolver despues en el clórido hídrico. La pequeña cantidad de óxido crómico que pasa al estado de ácido por la fusion con el carbonato alcalino en contacto del aire, vuelve al de óxido cuando se calienta con clórido hídrico, cuya reduccion se facilita considerablemente añadiendo á la mezcla un poco de alcool.

b. Desecacion.

El óxido crómico se pesa en estado *de tal*, § 10, cuya forma se le da precipitándole en forma de hidrato que se calienta despues, ó bien calcinando desde luego el compuesto en cuestion.

Se pueden transformar en óxido crómico puro:

a. Por precipitacion.

Todos los compuestos crómicos solubles en agua, como tambien los que abandonan su ácido cuando se los disuelve en el clórido hídrico.

b. Por calcinacion.

α. Todas las sales crómicas de ácidos volátiles que no contienen otras sustancias fijas.

β. Todas las sales crómicas de ácido orgánico.

Las combinaciones del óxido crómico con los ácidos crómico, sulfúrico, bórico y silícico se analizan segun los métodos indicados respecto de cada uno de dichos ácidos en la segunda parte de esta seccion.

Dosificacion del óxido crómico.

a. Por precipitacion.

Se calienta á 100° la solucion crómica, que no debe estar muy concentrada y se añade un ligero exceso de amoniaco. Se mantiene la mezcla por espacio de una media hora á su calor inmediato á la ebullicion, se filtra y se lava bien con agua caliente el precipitado, el cual se seca y calcina segun se § 11 á 13. Se debe poner mucho cuidado en calentar muy lentamente el óxido crómico, tratando ligero el crisol, porque siempre salta fuera algo de la sustancia cuando el óxido se pasa ardiendo en el momento en que pasa de su variedad soluble á la insoluble. Jamás se debe filtrar el líquido precipitador antes de que se haya disuelto perfectamente. Si se filtrase cuando todavía está rojizo, lo cual se evitará de que no se le enfrie todo lo bastante, se separaria una gran parte de él. Los caracteres del precipitado y del resto se hallan en el § 50. Este método da resultados muy exactos cuando se practica con las precauciones debidas.

b. Por calcinacion.

α. La sal crómica es de ácido volátil. Se sigue el mismo procedimiento que para los compuestos aluminicos correspondientes § 78.

β. La sal crómica es de ácido orgánico. Se tratará como los compuestos magnésicos correspondientes, § 77.

Oxidos cíncico, manganoso, níqueloso, cobaltoso, ferroso y férrico.

§ 80.

1. Oxido cíncico.

a. **Disolucion.**

Muchas sales cíncicas son solubles en agua: el cinc metálico, el óxido y las sales cíncicas insolubles en ella se disuelven en el clórido hídrico.

b. **Dosificacion.**

El cinc se pesa siempre en forma de *óxido*, § 31, á cuyo estado se le hace pasar precipitándole en forma de carbonato ó de sulfuro cíncico que se calcina despues.

El óxido se puede obtener:

a. Precipitándole en forma de carbonato cíncico.

De todas las sales cíncicas solubles en agua: de las que abandonan su ácido disolviéndose en el clórido hídrico; y de las de ácido orgánico volátil.

b. En forma de sulfuro cíncico.

De todos los compuestos cíncicos.

c. Por calcinacion.

De las sales cíncicas de oxácido inorgánico volátil. Este último método de dosificacion no se usa sino con el carbonato y el nitrato cíncico. Es verdad que se puede hacer pasar al estado de óxido por calcinacion el sulfuro y el sulfato cíncico calcinando el primero en contacto del aire, y uno y otro al calor rojo blanco, sin lo cual no sería completa la transformacion. El método *b* solo se emplea cuando no se puede usar el *a*, y especialmente para la separacion del óxido cíncico de los demas óxidos.

El óxido cíncico no se puede estraer por calcinacion de sus sales de ácido orgánico fijo, porque podria reducirse parte de él durante la operacion y marcharse en forma metálica.

Cuando el ácido es volátil se puede dosificar el cinc inmediatamente segun *a*; pero si no lo es, hay que precipitarle como sulfuro cíncico; ó bien calentar suavemente la sal, calcinarla y tratar el residuo hasta apurarle por el ácido nítrico, y la solucion segun *a* y *b*. Ya hablaremos de la análisis del cromato, fosfato, borato y silicato cíncicos al tratar de los ácidos de cada una de estas sales.

Dosificacion del óxido cíncico.

a. **Precipitado en estado de carbonato cíncico.**

Se introduce la solucion suficientemente diluida en un gran balon y se calienta hasta que vaya á romper á hervir. Se añade entonces gota á gota un esceso de carbonato sódico, se hierve por algunos minutos inclinando el cuello del balon, se filtra, se lava lo mejor que sea posible el precipitado con agua caliente, se seca y se calcina segun el § 31, cuidando de separar exactamente el óxido del filtro. Cuando la mezcla contiene sales amoniacales se debe hervir hasta que despues de añadir una nueva porcion de carbonato sódico los vapores que se eleven del balon no den color pardo al papel de cúrcuma. Si el líquido contiene muchas sales amoniacales, con frecuencia es necesario evaporarle, *hirviéndole*, hasta sequedad; y

por lo comun es tambien mas cómodo en estos casos desalojar el cloro en forma de cloruro. (Véase 4.)

Es necesario que no haya un gran exceso de ácido libre en la solucion cíncica para que la efervescencia producida por el desprendimiento del ácido carbónico del carbonato sódico no sea demasiado violenta.

Se debe añadir siempre sulfidrato amónico al líquido que filtra del carbonato cíncico, para cerciorarse de que no contiene cinc en disolucion. Este reactivo siempre produce un precipitado, pero por lo comun en tan corta cantidad que se puede despreciar, y no se presenta sino en forma de ligeros copos, al cabo de algunas horas. Cuando el precipitado producido por el sulfidrato es de consideracion, se debe recoger, tratarlo segun 3 y añadir su peso al del óxido pesado anteriormente. V. en el § 51, los caractéres del precipitado y de su residuo.

Los resultados que se obtienen por este método distan en general de la realidad algun tanto, siendo á veces mayores, porque la precipitacion del óxido no es total y porque se pierde siempre algo en razon de que casi todo el óxido que queda pegado al filtro se reduce como metal durante la calcinacion. Por el contrario los resultados son mayores de lo que realmente deben ser siempre que el precipitado se ha lavado mal. Esta falta se conoce bien pronto ensayando el residuo, que en este caso es alcalino.

b. Precipitado en forma de sulfuro cíncico.

Se echa amoniaco cáustico en la solucion hasta que el precipitado que produce se redisuelva: entonces se añade un exceso de sulfidrato amónico, se deja sedimentar y se decanta sobre un filtro, primeramente solamente el líquido, y despues el precipitado. Se lava este con agua adicionada con sulfidrato amónico, se quema el filtro en el cono de platinados y se le echa un ligero exceso de ácido hídrico concentrado. La segunda se coloca en un sitio bastante caliente donde se disuelve hasta que la mezcla no desprenda olor de ácido hídrico. Se diluye con un poco de agua, se filtra lavando lo que queda en el filtro con agua caliente y se precipita segun *a* la solucion de cloruro cíncico obtenida de este modo.

Se puede precipitar tambien el cinc de una solucion de acetato cíncico, con tal de que contenga un gran exceso de ácido acético libre, haciendo pasar por ella una corriente de sulfido hídrico. Sin embargo es preciso que esta solucion no contenga otro ácido. El precipitado se lava con agua cargada de sulfido hídrico, y se trata despues como acabamos de decir arriba. (V. las esperiencias núm. 60.)

c. Por calcinacion.

Se introduce la sal en un crisol de platino, se tapa y se calienta suavemente al principio, cuando ningun la temperatura el mayor rato que se pueda, manteniéndola á este grado hasta que deje de disminuir de peso el crisol.

§ 81.

2. Oxido manganoso.

a. Disolucion.

Muchas de las sales manganosas son solubles en agua. Las que son insolubles y el óxido manganoso se disuelven en el ácido hídrico: los grados superiores de oxidacion del manganeso lo verifican igualmente con desprendimiento de cloro, y su solucion despues de calentada no contiene mas que cloruro manganoso.

b. Dosificacion.

El manganeso se pesa, § 52, en forma de *sulfato manganoso* ó de *óxido manganico-manganoso*. Esta última forma se le da precipitándole en estado de hidrato manganoso ó de carbonato manganoso, frecuentemente despues de haberle precipitado como sulfuro. Tambien se le puede dar mediante la calcinacion.

Se puede obtener:

1. El óxido mangánico-manganoso,

a. Por la precipitacion del carbonato manganoso.

De todas las sales manganosas de ácido mineral solubles en agua; de las que siendo insolubles abandonan su ácido al disolverse; y por último de las de ácido orgánico volátil.

b. Por la precipitacion del hidrato manganoso.

De todas las combinaciones del manganeso, á escepcion de aquellas cuyos ácidos son orgánicos y fijos.

c. Por la precipitacion del sulfuro manganoso.

De todos los compuestos del manganeso.

d. Por la calcinacion.

De todas las combinaciones oxidadas del manganeso, como tambien de sus sales de ácido volátil ú orgánico.

2. El sulfato manganoso,

De todos los óxidos de manganeso, como tambien de las sales de ácido volátil cuando no contienen sustancias fijas.

Se debe preferir siempre que sea posible el método 1, *d*, porque es el mas sencillo y exacto. El método 2, aunque cómodo y que fácilmente conduce al fin que nos proponemos, no se le puede usar para conseguir datos verdaderamente seguros. Tampoco echamos mano del método 1, *c*, sino cuando no se puede emplear ninguno de los otros. En cuanto á los métodos *a* y *b*, comunmente preferimos el 1.° Cuando el líquido contiene azúcar ú otra sustancia orgánica fija, no se pueden poner en práctica los dos métodos precedentes y es necesario emplear *c*. El óxido manganoso contenido en el fosfato y el borato de esta base se dosifica segun 1, *b*, precipitando estas sales de su solucion ácida por medio de la potasa, é hirviéndolas con un esceso de este álcali para descomponerlas. Tambien se le puede dosificar en este caso segun 1, *c*. El manganeso contenido en los silicatos se dosifica segun 1, *a*, despues de separarle del ácido silícico como en el § 106. El cromato manganoso se descompone lo mismo que la sal cíncica correspondiente, § 99.

1. *Dosificacion del óxido mangánico-manganoso.*

a. Por la precipitacion del carbonato manganoso.

Se calienta á 100.° la solucion manganosa y se añade un esceso de carbonato sódico. Se continúa calentándola por algun tiempo sin necesidad de hacerla hervir, se filtra y se lava el precipitado que despues se seca y calcina segun el § 32. El crisol no debe taparse exactamente y se calienta fuertemente hasta que no varíe el peso del residuo. Cuando la solucion contiene sales amoniacales se procede lo mismo que respecto del cinc en iguales circunstancias, segun el § 80. Todos los caractéres del precipitado y del residuo se hallarán especificados en el § 52. Este método bien conducido da muy buenos resultados. Lo mas esencial en su práctica es calentar hasta el rojo el residuo por mucho tiempo y fuertemente.

b. Por la precipitacion del hidrato manganoso.

Se precipita el líquido con una solucion de potasa cáustica y se continúa la operacion como en *a*. Cuando tengamos que tratar un fosfato ó un borato, se efectúa precipitacion en un balon en el que se hierve largamente la sal con un exceso de potasa cáustica. Los caractéres del precipitado se han indicado en el § 32. Este método es igualmente exacto que *a*.

c. Por la precipitacion del sulfuro manganoso.

Se echa cloruro amónico en la solucion, despues un exceso de amoníaco cáustico, y por último sulfidrato amónico amarillo. Se deja sedimentar y se decanta primero el líquido sobre el filtro añadiendo á lo último el precipitado. Se lava este, de continuo, con agua aficionada con sulfidrato amónico amarillo: se saca el filtro del embudo y se echa en un vaso de precipitados en el que se le añade clórido clórico diluido, y se pone á calentar hasta que desaparezca completamente el olor del súlfido hídrico: se filtra, se lava perfectamente el papel que queda sobre el filtro y se trata la solucion segun *a*.

d. Por calcinacion.

Se calienta primero suavemente en un crisol tapado: despues se le espone á un fuego tan violento como sea posible, destapándole algun tanto, hasta que el peso del residuo no varíe. Los grados superiores de oxidacion del manganeso requieren para pasar al estado de óxido manganico-manganoso un calor mucho mas intenso y prolongado que los óxidos manganoso y mangánico.

Cuando se calcinan sales de ácido orgánico es menester poner gran cuidado para que todo el carbon contenido en la mezcla se queme. Si no se puede conseguir, se debe disolver el residuo en el clórido hídrico y precipitar esta solucion segun *a*; ó bien en el ácido nítrico con el que se evapora hasta sequedad, repitiendo el tratamiento muchas veces hasta que desaparezca todo el carbon.

Bien conducida esta operacion da resultados muy exactos, imposibles de obtener sino se opera con todas las precauciones debidas.

Siempre que se calcinan sales de ácido orgánico se obtienen cantidades algo inferiores de lo que debia ser, por la misma razon que en las sales magnésicas análogas, § 77.

2. *Dosificacion del sulfato manganoso.*

Se sigue el mismo procedimiento que respecto de las compuestas magnésicas correspondientes.

Débese tener cuidado de no añadir á la mezcla un grande exceso de ácido sulfúrico, y de no calcinar la sal sino al rojo incipiente. Los caractéres del residuo se han espuesto en el § 32. Este método da cantidades algo bajas porque siempre se pierde algo de ácido sulfúrico de la sal cuando se la calcina á calor rojo.

§ 33.

3. Oxido niqueloso.

a. Disolucion.

Hay muchas sales niqueleas solubles en agua. El óxido niqueloso como todas sus sales insolubles en ella, se disuelven en el clórido hídrico. El níquel

metálico lo verifica lentamente en caliente en los ácidos sulfúrico ó clorídrico, con desprendimiento de hidrógeno; y con facilidad en el ácido nítrico. El sulfuro niqueloso que casi no es atacado por el clórido hídrico, se disuelve fácilmente en el agua régia. El sobreóxido niquélico es soluble en caliente en el clórido hídrico desprendiendo cloro gaseoso; transformándose él en cloruro niqueloso.

b. **Dosificacion.**

El niquel siempre se dosifica en estado de *óxido niqueloso puro* § 53. Para obtenerle en esta forma se le precipita en estado de hidrato niqueloso: muchas veces despues de tenerle en el de sulfuro; y tambien por calcinacion directa.

El óxido niqueloso se obtiene:

a. Por la precipitacion del hidrato niqueloso.

De todas las sales niquelosas de ácido inorgánico solubles en agua: de todas la que siendo insolubles abandonan su ácido al disolverse; y de las de ácido orgánico volátil.

b. Por la precipitacion del sulfuro niqueloso.

De todos los compuestos del niquel.

c. Por calcinacion.

De las sales de niquel de oxácido volátil ó descomponible por el calor, como son el carbónico, el nítrico, etc.; y tambien de las de ácido orgánico.

Se debe emplear el método *c*, siempre que sea posible y especialmente tratándose de las sales que se han nombrado. El método *a*, es el que mas generalmente se usa: sin embargo, no ofrece seguridad cuando la solucion contiene azúcar ú otras sustancias orgánicas fijas, por lo cual es necesario destruirlas calcinando la mezcla antes de analizarla. En este caso para escusar la calcinacion se puede aplicar el método *b*, del que por otra parte no hacemos uso mas que para separar el niquel de otros metales. Respecto á la análisis de las combinaciones del óxido niqueloso con los ácidos crómico fosfórico, bórico y silícico puede consultarse el capítulo que trata de estos ácidos.

§ *Dosificacion del óxido niqueloso.*

a. **Por la precipitacion del hidrato niqueloso.**

Se echa un esceso de potasa cáustica en la solucion de la sal y se calienta por algun tiempo casi hasta la ebulicion: se filtra, se lava el precipitado con agua caliente, se seca y se calcina, § 32. La presencia del amoniaco ó de las sales amoniacales en el líquido no impide la precipitacion del óxido. V. en el § 53, los caractéres del precipitado y del residuo. Este método da resultados muy exactos.

Se debe lavar largamente y con esmero el precipitado.

b. **Por la precipitacion del sulfuro niqueloso.**

La práctica de este método de dosificacion exije el mayor cuidado. Lo mejor es operar del modo siguiente. Despues de diluir suficientemente la solucion salina, se añade, si es necesario, amoniaco hasta la perfecta saturacion; siendo mejor que el líquido quede débilmente ácido que no alcalino. Se va echando despues sulfidrato amónico perfectamente saturado é incoloro hasta que deje de dar precipitado, cuidando de no echar un grande esceso. Se revuelve fuertemente, se vierte sobre un filtro mojado y se lava sin interrupcion el precipitado con agua adicionada con algunas gotas de sulfidrato incoloro y bien saturado, hasta que quede el pre-

...pitado solo en el filtro. El líquido filtrado y las aguas de lavar no deben tener ...sensiblemente color. El precipitado se seca en el embudo, § 24, y después se ...pasa á un vaso de precipitados teniendo cuidado de que no se pierda nada. Se ...quema el filtro sobre la cápsula de una cápsula de platino ó de porcelana y se reunen las cenizas con el precipitado de sulfuro. Se echa sobre él agua régia concentrada en la que se deja en digestion á un calor suave hasta disolver todo el sulfuro niquelos..., lo cual se conoce en que solo se percibe en el líquido ligeros copos de azufre de color amarillo claro: entonces se filtra la solucion, se filtra y se precipita como en a. En el § 33 se hallan los caractéres del precipitado. Este método da resultados exactos cuando se observan diligentemente las precauciones indicadas. Si se ha hecho la precipitacion por medio del carbonato sódico exento, ó la sosa cáustica contuvo cantidad libre, el líquido que filtra del sulfuro niquelos... siempre de color mas ó menos pardo, debido á una proporcion variable de sulfuro niquelos... que tiene en disolucion, y de que no se le puede privar sino con gran dificultad, abandonándole al contacto del aire.

Si se tratase directamente por el agua régia el precipitado con el filtro, no se podria precipitar despues por la potasa todo el níquel que se halla en la disolucion porque las sustancias orgánicas que hubiese en ella lo impedirian.

c. **Por calcinacion.**

Se procede como con el manganeso. § 81.

§ 83.

1. Oxido cobaltoso.

a. **Disolucion.**

La solubilidad del óxido cobaltoso y de sus combinaciones es la misma que la de los compuestos niquelosos correspondientes.

b. **Desificacion.**

El cobalto se ha hallado unido al hierro, § 51. Para reducirlo á este estado se le precipita en el de hidrato cobaltoso, frecuentemente despues de haberle transformado primero en sesqui..., ó bien se puede hacer la simple calcinacion seguida de la reduccion con el hidrógeno gaseoso.

El cobalto metálico se obtiene:

a. Por la precipitacion del hidrato cobaltoso.

De todas las sales de cobalto de ácido orgánico solubles en agua. Las cuales lo que quedan retenidas en ella disolucion en todo ó en parte: y por último de todas las de ácido orgánico volátil.

b. Por la precipitacion del sulfuro cobaltoso.

De todas las combinaciones del cobalto.

c. Por calcinacion.

De los óxidos de cobalto y de sus combinaciones con los ácidos volátiles ó orgánicos.

El método *b*, se emplea generalmente para separar el cobalto de otros metales. No es uno sino cuando no es posible aplicar el primero; como cuando por ejemplo cuando la solucion contiene amoniaco, sales amoniacales, ó materias orgánicas fijas, etc. Debe preferirse el método *c*, siempre que sea aplicable.

Al tratar de las combinaciones de los ácidos crómico, fosfórico y bórico, hablaremos de la análisis de los compuestos que forman con el óxido cobaltoso dichos ácidos.

Dosificacion del cobalto metálico.

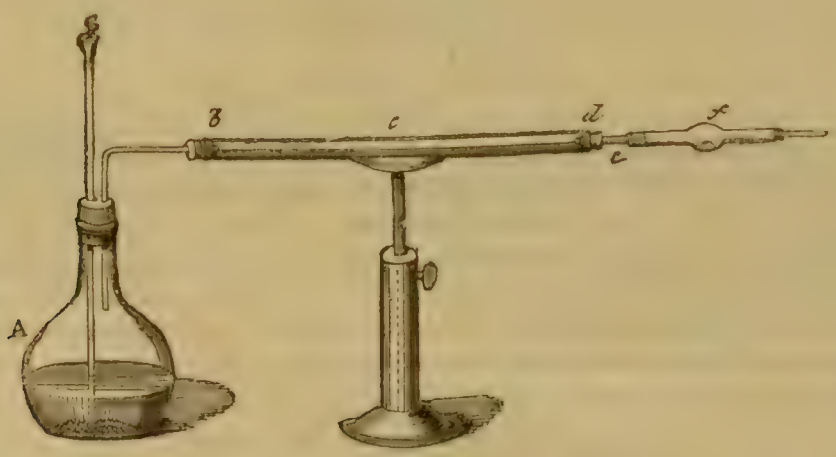
a, Por la precipitacion del hidrato cobaltoso.

Se echa un esceso de potasa cáustica en la solucion, y se calienta hasta que el precipitado que en un principio es azul pase al color de rosa sucio ó al pardo, y se filtra. Se lava con cuidado el precipitado con agua caliente, se seca, se calcina segun el § 31 y se pesa. Durante la calcinacion se debe tener cuidado de quemar el filtro en la tapadera del crisol vuelta del revés para no mezclar sus cenizas con el precipitado.

Siempre que la solucion contenga sales amoniacales se debe tratar como la del manganeso en iguales circunstancias. § 81.

Se pesa entonces un tubo ensanchado en bola por su mitad, en la que se introduce todo ó parte del contenido del crisol: se limpia despues con las barbas de una pluma la entrada del tubo, que se repesa para conocer la cantidad de óxido introducida en él; hecho lo cual, se adapta este tubo á un aparato de donde se desprende hidrógeno (fig. 30.)

Fig. 30



A es el frasco de desprendimiento que contiene cinc en granalla: *bd*, un tubo largo de vidrio lleno desde *d* hasta c, de papel de estraza y desde c hasta *d* de cloruro cálcico. El tubo de bola *f* comunica con el tubo *bd* por otro tubo *e* unido por medio de dos tapones. Echando por el embudo G ácido sulfúrico en la redoma se produce un desprendimiento de hidrógeno, y se aguarda á que este gas haya desalojado todo el aire del aparato. Entonces se puede calentar el contenido de la bola, al principio con suavidad y despues hasta el rojo vivo. Cuando ya no se forma agua, lo cual prueba que la reduccion se ha terminado, se echa fuera del tubo la que puede contener todavía, calentándole con una lamparita de alcool: se deja enfriar el tubo en la corriente de hidrógeno y se quita, se le inclina un poco para que el aire atmosférico desaloje el hidrógeno y se pesa. Por este medio se conoce cuanto cobalto metálico contiene la porcion de óxido que se ha reducido, lo cual

mas de el medio de calcular ficticiamente el que hay en toda la masa. Los caracteres del precipitado, del residuo calcinado y del cobalto metálico se han descrito en el § 34. Este método de dosificacion da buenos resultados. Para que salga bien es necesario cuidar de lavar perfectamente el precipitado y de calentar hasta el rojo vivo el cobalto reducido, en cuya preparacion queda tan poroso que se inflama en contacto del aire. Si á pesar de haberle calentado al rojo intenso permanece todavía el cobalto pirofórico, es prueba de que el óxido cobaltoso no era puro.

b. **Por la precipitacion del sulfuro cobaltoso.**

Se echa en la solucion un poco de cloruro amónico, despues un exceso de amoniaco y sulfidrato amónico hasta que deje de dar precipitado. Se filtra, se lava este con agua adicionada con un poco de sulfidrato amónico, se seca y se trata del mismo modo que se ha dicho respecto del sulfuro níquelos, § 82, para estraer de él el cobalto y tenerle en disolucion. En esta solucion se dosifica el cobalto segun *a*. En el § 34 se han indicado las propiedades del sulfuro cobaltoso. Este método es tan exacto como el *a*, porque la precipitacion con el sulfidrato amónico no ofrece peligro de error.

c. **Por calcinacion.**

El procedimiento es enteramente igual que respecto del manganeso en circunstancias semejantes, § 31. El cobalto contenido en el óxido obtenido de este modo, se dosifica segun *a*, reduciéndole por el hidrógeno.

§ 84.

5. Oxido ferroso.

a. **Disolucion.**

Hay muchos combinaciones *ferrosas* solubles en agua. El óxido ferroso puro como tambien la mayor parte de sus compuestos insolubles en ella se disuelven en el clórido hídrico. Las soluciones contienen siempre mas ó menos óxido férrico, segun que han estado mas ó menos resguardadas del contacto del aire, y preparadas con reactivos exentos ó no de él. Hay algunas composiciones fer-osas naturales que es necesario descomponer con el auxilio de ácidos para poder ensayarlas por el clórido hídrico. Las disoluciones obtenidas así no contienen mas que cloruro férrico y pequeñísima cloruro ferroso, ó nada absolutamente. El hierro metálico se disuelve en el clórido hídrico y en el ácido sulfúrico diluido, desprendiendo hidrógeno y produciendo cloruro ó sulfato ferroso. El ácido nítrico le transforma en calidad en nitrato férrico, y el agua régia en cloruro férrico.

b. **Dosificacion.**

El óxido ferroso se dosifica siempre en forma de óxido férrico § 35. Para reducirle á este estado se le oxida primero en la solucion, que se trata despues como se indicará en el § 85. Algunas veces sucede que se precipita el óxido ferroso en forma de sulfuro: lo cual ocurre en ciertos casos que se mencionarán al hablar del óxido férrico: como tambien cuando se trata de separar el óxido ferroso de otras bases. El procedimiento que se sigue entonces es absolutamente el mismo que el de que se hablará en el § 85, respecto del óxido férrico. Aquí solo hablaremos del modo de conducirnos para oxidar el óxido ferroso disuelto.

Se pone en un balon la disolucion ferrosa y se le añade un poco de clórido hídrico, si es que ya no le contiene; despues ácido nítrico y se calienta hasta que em-

puesto á hervir. El color del líquido indica desde luego si se ha añadido bastante ácido nítrico: es necesario que pase del verde claro al de naranja puro. No hay inconveniente en que dicho ácido esté en esceso, solo que si este fuese enorme, la precipitacion subsiguiente del óxido es mucho mas larga y difícil. Cuando el líquido está concentrado toma al añadir el ácido nítrico un color pardo oscuro que se hace desaparecer calentándole. Esta coloracion es debida á la disolucion del óxido nítrico en la parte aun no descompuesta de la sal ferrosa.

Tambien se puede transformar el óxido ferroso en óxido férrico haciendo pasar por su solucion una corriente de cloro gaseoso, ó bien añadiéndole un esceso de agua de cloro.

Aquí seria ocasion de esplicar el método de dosificacion por medio del cual se deduce la cantidad de óxido ferroso que se halla en un líquido, por el peso del oro reducido por él cuando se le echa en una solucion de cloruro áurico. Como este procedimiento no se usa para dosificar el óxido ferroso sino en presencia del óxido férrico, trataremos de él en el § 124.

§ 85.

6. Oxido férrico

a. Disolucion.

Muchos compuestos férricos son solubles en agua: los que no se disuelven en ella, y el mismo óxido férrico, son por lo general solubles en el clórido hídrico. Sucede frecuentemente que la disolucion se efectúa con dificultad, lo cual obliga á reducir á polvo impalpable la sustancia y á emplear el clórido hídrico muy concentrado. La disolucion se facilita calentando suavemente la mezcla, pero sin calentarla mas, porque no se conseguiria el objeto.

Los minerales de hierro inatacables por el clórido hídrico deben desagregarse antes con el carbonato sódico.

b. Dosificacion.

El óxido férrico se dosifica siempre en estado de tal § 45. Se obtiene precipitándole en forma de hidrato, con frecuencia despues de transformarle en sulfuro ó en sucinato; y tambien estrayéndole directamente por calcinacion.

Se obtiene el óxido férrico por medio:

a. Del hidrato férrico.

De todas las sales férricas solubles en agua, de ácido inorgánico ú orgánico y volátil, como tambien de las que siendo insolubles en ella pierden su ácido disolviéndose en agua acidulada.

b. Del sulfuro ferroso.

De todas las combinaciones férricas

c. Del sucinato férrico.

De todos los compuestos férricos indicados en *a*.

d. Por calcinacion.

De todas las sales férricas de oxácido volátil.

El método *d*, siempre que se pueda emplear, es preferible á los demas por su rapidez y por los resultados tan exactos que da. El método *b* sirve esencialmente para separar el óxido férrico de otros óxidos: se le aplica tambien siempre que el

[illegible] varios inconvenientes, como por ejemplo, cuando el líquido contiene sales ó otras materias orgánicas fijas. Es finalmente muy útil para disolver el óxido férrico combinado con los ácidos fosfórico y bórico. El método *c* no se usa mas que para las separaciones.

Cuando el óxido férrico está unido á los ácidos crómico ó silícico se dosifica segun los §§ 99 y 106.

Dosificacion del óxido férrico.

a. **Por el hidrato férrico.**

Se echa un exceso de amoniaco en la solucion, se calienta casi hasta que hierva y se filtra. El precipitado se lava escrupulosamente con agua caliente y se seca con el mayor cuidado, en cuya operacion disminuye de volúmen de un modo verdaderamente extraordinario. Despues se calienta al calor rojo observando las precauciones indicadas en el § 32, es decir, que al principio se caliente con suavidad en un crisol cubierto, y despues fuertemente destapándolo é poniéndolo ligeramente encima como se ve en la fig. 20, pág. 46. Cuando medio de este modo la operacion no se sale del crisol nada de óxido, al menos nada férrico á espensas del óxido férrico por efecto de la combustion incompleta del filtro. Sin embargo cuando no hay seguridad de que no ha habido reduccion, se humedece la materia con ácido nítrico, desecando en seguida y calentando al rojo; con lo que todo lo que pudo haberse reducido vuelve al momento al estado de óxido férrico.

Los caractéres del precipitado y del residuo se hallan en el § 55.

Este método no ofrece riesgo de error. Solamente se precisa lavar con sumo cuidado el precipitado, aun cuando no tenga mas partes fijas que el óxido férrico; porque en el caso en que contenga también óxido cúprico se puede hacer, puesto que hay una parte del precipitado que en estas circunstancias se encuentra en forma de cloruro.

b. **Por el sulfuro ferroso.**

Se neutraliza la solucion con el amoniaco, la cual produce un precipitado siempre que no contenga sustancias orgánicas fijas, ni que haya porque temer la adicion de un exceso de sulfidrato amónico ni el calentarlo ligeramente. Por lo general se debe separar el precipitado negro perfectamente lavado de su líquido acuoso ó incoloro que se coloca sobre un filtro. Cuando la separacion se ha verificado con toda limpieza y la solucion permanece incolora, lo cual proviene de que no se suspenden algunas partículas de sulfuro ferroso, como sucede siempre que la filtracion está muy dilatada, se debe colocar la vasija con un cristal y calentarla en un sitio bastante caliente hasta que el líquido se vuelva amarillo, que es cuando se ha dado fuego. No se debe interrumpir la filtracion ni tampoco la lavadura del precipitado, y el embudo se conservará tapado con un cristal. El precipitado se lava con agua adicionada con un poco de sulfidrato amónico. Hace necesarias estas precauciones de estas operaciones, para que reaccione perfectamente el líquido á la transformacion del sulfuro ferroso en el contacto del aire en sulfato que se disuelve en el agua cuando se lava. Como casi siempre el aire en las primeras aguas de lavar se precipita por el sulfidrato amónico que contienen, los ramitos se ven con un color verdoso debido á la formacion de cierta cantidad de sulfuro férrico que no tarda en formar en el fondo de la vasija un precipitado negro.

Terminadas las lavaduras, se echa el precipitado con el filtro en un vaso para precipitados, se añade un poco de agua y despues sulfúrico ó clorhídrico de cloruro de

drico para descomponer todo el sulfuro ferroso. Se calienta esta disolucion hasta que haya desaparecido totalmente el olor del súlfido hídrico; se filtra en un balon; se lava bien el filtro y se calienta el líquido filtrado, despues de haberle añadido ácido nítrico (§ 84), para oxidar todo el hierro: y por último se precipita con el amoniaco segun *a*.

c. **Por el sucinato férrico.**

Se echa gota á gota en la disolucion férrica amoniaco muy diluido hasta que se precipite de ella algo de hidrato férrico. Se calienta suavemente para ver si se redisuelve ó no el precipitado; si se disuelve, se añade de nuevo un poco de amoniaco y se opera como se acaba de decir. Si no se disuelve y la solucion tiene color pardo rojo, puede precipitarse. En caso en que el líquido esté incoloro es señal de que se ha puesto mucho amoniaco. Entonces se le deben añadir con precaucion algunas gotas de clórido hídrico y despues amoniaco hasta que llene las condiciones indicadas arriba. Una vez llegado al punto exacto de saturacion, se echa en el líquido una solucion perfectamente neutra de sucinato amónico hasta que deje de dar precipitado. Se calienta suavemente, se deja enfriar, se filtra y se lava con agua fria y despues con amoniaco cáustico caliente. Estas lociones quitando al precipitado la mayor parte de su ácido le vuelven de color mas oscuro. El filtro se deseca en el embudo y se introduce en seguida en un crisol de platino donde se calienta primero teniéndole tapado y despues quitándole la tapadera y cuidando de hacer llegar al crisol una corriente suficiente de aire para que se queme completamente el filtro y para transformar enteramente el precipitado en óxido rojo.

Se lava el precipitado con amoniaco para quitarle el ácido sucínico, el cual reduce fácilmente al calor rojo una parte del óxido. Los caractéres del residuo se encuentran en el § 55. Este modo de dosificacion da resultados muy satisfactorios.

d. **Por calcinacion.**

Se introduce la sustancia en un crisol tapado y se calienta al principio suavemente, despues se eleva poco á poco la temperatura cuanto sea posible hasta que no disminuya el peso del óxido.

QUINTO GRUPO.

Óxidos argéntico, plúmbico, mercurioso, mercúrico, cúprico, bismútico y cádmico.

§ 86.

1. Oxido argéntico.

a. **Disolucion.**

Siempre que sea posible es mas conveniente disolver en el ácido nítrico las combinaciones argenticas no solubles en agua: por lo general podemos servirnos del ácido diluido, pero para disolver el sulfuro se debe emplear concentrado Esta disolucion se practica en un balon. El ácido nítrico no ataca el cloruro, el bromuro ni el yoduro argénticos. Para separar la plata de ellos es menester fundirlos y añadir una suficiente cantidad de agua. En seguida se pone sobre la sal fundida un pedacito de cinc ó de hierro puro y se acidula con un poco de ácido sulfúrico ó clórido hídrico. Luego que se ha reducido totalmente queda una esponja de plata metálica que se lava primero con ácido sulfúrico diluido y despues con agua, disolviéndola por último en el ácido nítrico. Cuando se trata de dosificar la plata no hay necesidad de disolverla como mas adelante probaremos.

b. Dosificacion.

Segun el § 56 se puede dosificar la plata en forma de cloruro, sulfuro y cianuro argénticos y tambien en la de plata metálica.

Se pueden transformar en:

1. Cloruro argéntico.
2. Sulfuro argéntico.
3. Cianuro argéntico.

Todas las combinaciones argénticas sin excepcion

4. Plata metálica.

El ácido argéntico y algunas de sus combinaciones con ácidos volátiles; sus sales de ácidos orgánicos, y el cloruro argéntico.

El método 1 se emplea siempre que es aplicable porque es el mas cómodo. El método 4 es el mas usado: los métodos 2 y 3 no sirven mas que para separar el ácido argéntico de otras bases.

1. *Dosificacion del cloruro argéntico.*

a. Por la via húmeda.

Dos métodos diversos pueden emplearse para dosificar la plata en estado de cloruro por la via húmeda. El primero se funda en el peso del cloruro argéntico precipitado, el otro en la medida de una solucion graduada de cloruro alcalino, empleada para precipitar la solucion cuya plata se quiere conocer. Este último método, practicado casi universalmente en el dia para el ensayo de las monedas, lo es muy rara vez en los laboratorios: por lo cual le omitiremos.

Para dosificar el cloruro de plata, producido por el primer método se le puede obtener por decantacion ó por decantacion, siendo preferible la primera de estas operaciones para las cantidades pequeñas y la segunda para las grandes.

a. Dosificacion por decantacion.

Se introduce la solucion argéntica suficientemente diluida en un balon de cuello largo y estrecho, se echa un poco de ácido nítrico, se calienta casi hasta los 80° y se añade ácido hídrico hasta que no dé mas precipitado. Se tapa el balon con un corcho bien tarao, ó mejor con un tapon de vidrio esmerilado y se agita fuertemente hasta que el cloruro precipitado se aglomere formando masitas consistentes y que el líquido que sobrenada esté perfectamente claro. Se inclina el cuello del balon haciendo llegar á él un poco del líquido claro y se despegan las últimas partículas de cloruro con un frasco de pulidor que las haga caer al fondo. En seguida se coloca el balon inmediatamente tapado sobre un baño de arena bastante caliente en el que se deja hasta que el líquido que sobrenada esté perfectamente claro, lo cual no sucede por lo comun hasta pasados algunos dias. Entonces se decanta con la mayor precaucion para que no arrastre consigo partículas de precipitado, procurando que quede la menor posible sobre el cloruro, el cual se vierte en un crisol de porcelana bañado, de paredes altas y derechas. Para sacar del balon las últimas porciones de esta sal se echa encima un poco de agua y se agita fuertemente volviendo luego á echar el balon que se tapa con el pulgar. Cayendo entonces al cuello las partículas del cloruro se facilitan trasladarlas al crisol desalojando con el dedo y dejando caer en él el agua y la sal. Reunido en el fondo del crisol todo el cloruro argéntico, operacion que se facilita mucho re-

lentándole en baño de maria, se decanta el agua que sobrenada, haciéndola caer á lo largo de una varilla de vidrio y se la mezcla con las primeras aguas de decantacion. Se echan algunas gotas de ácido nítrico sobre el cloruro argéntico, despues agua destilada, se deja sedimentar, se decanta y se continua del mismo modo hasta que la solucion argéntica no se enturbie con el agua de locion. Se saca toda el agua que se pueda de encima del precipitado por medio de una bombilla ó por decantacion. El precipitado se seca completamente en baño de agua; despues se calienta muy suavemente al principio, aumentando gradualmente el calor de la lámpara hasta que el cloruro empieza á fundirse por todos los bordes de la vasija: entonces se deja enfriar y se pesa. Para sacar la masa fundida del crisol sin echarle á perder se pone sobre el cloruro argéntico un poquito de cinc ó de hierro puro, cubriéndole con ácido sulfúrico ó clorídrico muy diluido y luego que haya acabado de reducirse el cloruro, se seca el crisol y se pesa.

Cuando las aguas de locion decantadas del cloruro argéntico no están perfectamente claras se las deja en reposo en un sitio caliente hasta que se hayan depositado las partículas de cloruro que tenian en suspension, lo que en dichas circunstancias no sucede con frecuencia sino al cabo de muchas horas, se decanta, se reune este precipitado parcial con el principal y se lava y trata despues como hemos dicho.

β. Dosificacion por filtracion.

Se precipita el cloruro y se deja sedimentar como en *α*: el líquido que sobrenada se echa en un filtro pequeño y sobre él el cloruro argéntico haciéndole caer por medio de un poco de agua acidulada con ácido nitrico con la que se enjuaga la vasija. Se lava el precipitado sobre el filtro, primero con nueva agua acidulada y despues con agua pura; se seca perfectamente, se calcina y se pesa segun el § 31. Operando como acabamos de decir, las aguas de locion del cloruro son siempre claras.

Antes de quemar el filtro se debe quitar con la mayor exactitud posible todo el cloruro argéntico adherido á él.

Los caracteres del precipitado se hallan en el § 56.

Estos dos métodos producen resultados igualmente exactos: sin embargo debemos observar que á igualdad de circunstancias lo son algo mas los que da el método *α* que los del *β*, porque es casi imposible desprender del filtro todo el cloruro argéntico, del que siempre aparecen algunas partículas reducidas por el óxido carbónico, producido por la combustion del filtro. Para evitar esta causa de error, despues de quemar el filtro se deben unir sus cenizas con el precipitado del cloruro, echar encima un poco de ácido nítrico diluido y calentarlo; despues se añaden unas gotas de clórido hídrico, se evapora y se sigue el tratamiento indicado en *α*.

β. Por la via seca.

Aunque este método es aplicable á otros compuestos argénticos no se usa sin embargo mas que para laanálisis del bromuro y del yoduro.

La materia analizable se introduce en la bola de un tubo de bola central en la que se funde; se pesa el tubo, y se hace pasar por él una corriente de cloro gaseoso puro y seco, disponiendo el aparato como representa la *fig.* 31.

a es un balon de donde se desprende cloro: *b* un frasco con ácido sulfúrico

contenido 1.: : un tubo lleno de cloruro cálcico: á otro tubo de bola central en el

Fig. 31.

que está el bromuro ó el yoduro argéntico. El tubo c sirve para conducir fuera de la pieza el esceso de cloro que se desprende del aparato. A poco rato de establecerse la corriente de cloro se debe calentar la bola hasta que se funda la sustancia que contiene y se mantiene la misma temperatura por espacio de un cuarto de hora, cuidando de agitarlo con frecuencia para que renovándose las superficies se pongan en contacto de la sal y el cloro. Terminada la accion, y frio ya el tubo, se le quita del aparato y se le tiene por algunos instantes en sentido oblícuo para que el aire atmosférico eche fuera el cloro: y despues se pesa. Se mete otra vez el tubo al aparato, se vuelve á hacer pasar la corriente de cloro sobre la sustancia fundida, y se pesa de nuevo. Si el peso allí la sustancia no ha variado está terminado el análisis. Rara conducido este método de resultados de una estremada precision.

2. *Dosificacion del sulfuro argéntico*

La plata se puede precipitar totalmente de sus soluciones ácidas, neutras y alcalinas por el sólido hídrico; y de sus soluciones neutras y alcalinas por el sulfidrato amónico. Siempre queremos valernos del ácido hídrico y la solucion contiene muy poca plata, se puede hacer la precipitacion con una disolucion acuosa y perfectamente clara de sólido hídrico. Si la solucion contiene una gran proporcion de plata, es mejor dividirla primero mecánicamente y despues hacer pasar por ella una corriente de sólido hídrico gaseoso y lavado (§ 35, 2.) Verificada completamente la precipitacion, se calienta ligeramente el líquido, se echa el sulfuro argéntico en un filtro pesado (§ 29), se lava, se seca á los 100.° y se pesa. Las circunstancias del precipitado se hallarán en el § 50. Este método da muy buen resultado.

Debe cuidarse de impedir en lo posible que el aire esté en contacto del sulfuro durante la filtracion, la cual se debe continuar cuanto se pueda para evitar que se deposite encima algo de azufre, cuya pesa aumentaria el del sulfuro argéntico ocasionando errores en el resultado.

El sulfuro argéntico no se debe pesar hasta estar seguros de que no contiene azufre, como sucede si el líquido de que se ha precipitado contiene sales férricas ú otra sustancia cualquiera capaz de descomponer el sólido hídrico. Cuando se vea ó se suponga que el precipitado contiene azufre libre, se debe tratar con el filtro por el ácido nítrico diluido, calentando hasta que se descomponga de modo que en el líquido no haya otro cuerpo insoluble mas que el azufre, que debe presentar un hermoso color amarillo. Se filtra, se lava bien, y se trata el líquido filtrado segun 1.

3. *Dosificacion del cianuro argéntico.*

Se echa en la solucion argéntica, neutra ó ácida, cianuro potásico hasta que se redisuelva totalmente el precipitado de cianuro argéntico que se forma al principio. Se añade entonces un lijero esceso de ácido nítrico y se calienta suavemente por algunos instantes. Se reune el cianuro argéntico resultante, se echa en un filtro pesado de antemano en el que se lava, se le seca despues á 100.° y se pesa. Los caractéres del precipitado se han indicado en el § 56. Los resultados de esta análisis son muy exactos.

4. *Dosificacion de la plata metálica.*

Tratándose del óxido ó del carbonato argéntico no hay mas que calcinarlos simplemente en un crisol de porcelana hasta reducirlos. Si hubiésemos de operar con sales de ácido orgánico, conviene tapar el crisol antes de esponerlas al primer fuego, despues de lo cual se quita la tapadera y se calienta mas fuertemente hasta que todo el carbon se haya quemado. En el § 56 se hallarán los caractéres de residuo. Este método da resultados absolutamente exactos respecto del óxido argéntico. La plata procedente de la combustion de las sales de ácido orgánico contiene casi siempre algunas partículas de carbon sin quemar, lo cual es causa de que los resultados obtenidos de esta manera sean algo mayores de lo que realmente deber ser.

Cuando se quiere analizar el cloruro argéntico y transformarle en plata metálica se le introduce en la bola central de un tubo; se funde y se pesa despues que se haya enfriado. En seguida se adapta el tubo á un aparato de donde se desprenda hidrógeno bien seco. (V. § 83, fig. 30.) Luego que el aparato está lleno de hidrógeno y que se establece una corriente de gas lenta y tranquila se calienta el cloruro argéntico hasta que se funda, y se mantiene á un calor rojo incipiente hasta que dejen de producirse nubes blancas de cloruro amónico al aproximar una varilla mojada en amoniaco á la abertura del tubo por donde corre el gas. Cuando el tubo está ya frio, se separa y se le sostiene un poco en sentido oblícuo hasta que el aire desaloje el hidrógeno que pueda contener, despues se seca. Los resultados son tan exactos como puede apetecerse.

§ 87.

2. Oxido plúmbico.

a. Disolucion.

Solo hay muy pocos compuestos de plomo que sean solubles en agua; la mayor parte de los insolubles en ella, como igualmente el óxido plúmbico y el plomo metálico se disuelven en el ácido nítrico diluido. Cuando para ello empleamos el ácido nítrico muy concentrado la descomposicion se entorpece, igualmente que la disolucion, porque el nitrato plúmbico que se forma al principio es insoluble en el ácido nítrico concentrado y cubre las partes de la combinacion no atacadas, impidiendo la accion ulterior del ácido sobre ellas. El grado de solubilidad del cloruro y del sulfato plúmbico se hallarán indicados en el § 57. Vamos á ver que para analizar estos compuestos no es necesario disolverlos antes.

El yoduro plúmbico no se disuelve en frio en el ácido nítrico diluido, pero sí se disuelve fácilmente en caliente abandonando su yodo. El cromato plúmbico se disuelve en la potasa cáustica sin descomponerse; el mejor medio de dosificar el plomo que se halla en esta sal es transformarla en cloruro.

b. **Dosificacion.**

El plomo se puede dosificar segun el § 57, en forma de *óxido*, de *sulfato*, de *sulfuro* y de *cloruro plúmbicos*, ó bien en estado de mezcla de *óxido plúmbico* y otros metales.

Se puede obtener:

1. El óxido plúmbico.

a. **Por precipitacion.**

De las sales plúmbicas solubles en agua y de todas las que se sean abandonan su ácido disolviéndolas en el ácido nítrico.

b. **Por calcinacion.**

1. De las sales plúmbicas de ácidos inorgánicos volátiles ó fáciles de descomponer.
2. De las sales plúmbicas de ácidos orgánicos.

2. El sulfato plúmbico.

a. Por precipitacion.

De las sales insolubles en agua y cuyos ácidos quedan en la disolucion.

b. Por evaporacion.

1. De las diferentes óxidas de plomo como también de las sales plúmbicas de ácidos volátiles, y del bromuro y yoduro plúmbicos.
2. De muchas combinaciones del plomo con sustancias orgánicas.
3. El cloruro plúmbico.

Del cromato, yoduro y bromuro plúmbicos.

4. La mezcla de plomo metálico y de óxido plúmbicos.

De muchos compuestos orgánicos de plomo.

5. El sulfuro plúmbico;

De todas las disoluciones plúmbicas que se obtienen en los análisis.

Hemos expuesto en el cuadro anterior las formas mas cómodas de dosificar el plomo en los diversos compuestos de este metal, lo cual no es decir que no se puedan aplicar dos ó mas de estos métodos de dosificacion á una misma combinacion. Así por ejemplo pueden dosificarse todas las sustancias indicadas en el núm. 1 en estado de sulfato, y todas las que se mencionan en los números 1, 2, y 4 en la de sulfuro, etc.

Lo mejor que puede hacerse para dosificar el sulfuro plúmbico cuando no se quiere disolverlo en agua régia es reducirlo á plomo metálico por medio del procedimiento indicado en el § 86, para la reduccion del cloruro argéntico.

Debemos evitar elevar demasiado durante la reduccion el cloruro plúmbico, porque puede volatilizarse parte de él.

Los sub-óxidos de plomo se transforman en óxido plúmbico calcinándolos, lo cual facilita mucho su solucion. Se los puede disolver sin calcinarlos antes; hirviendo para ello cuidadosamente con ácido nítrico diluido añadiéndole un poco de alcool.

Cuando tratamos de los ácidos sulfúrico y crómico, como también del bromo y del yodo expondremos los procedimientos analíticos de sus combinaciones con el plomo.

Dosificacion del óxido plúmbico.

a. Por precipitacion.

α. En forma de carbonato plumbico.

Se echa en la solucion plúmbica un lijero esceso de carbonato amónico con un poco de amoniaco cáustico, se calienta suavemente y se filtra despues de algunos instantes. El precipitado se lava con agua pura, se deseca y se calcina al rojo despues de quemar préviamente el filtro sobre la tapadera del crisol. (V. en el § 57 los caractéres del precipitado y del residuo.) Los resultados obtenidos de esta manera son satisfactorios, aunque en general, algo inferiores á la realidad. Esta lijera pérdida proviene de que el carbonato plúmbico no es enteramente insoluble en el agua, especialmente cuando está cargada de sales amoniacales. (V. la esp. núm. 35.) Se debe elegir para esta análisis un filtro de papel muy delgado, y desprender con la mayor exactitud posible todo el carbonato, para que no sea mayor la pérdida que acabamos de indicar como podria serlo, porque el carbonato que queda pegado al filtro puede transformarse en plomo metálico durante la calcinacion.

β. En forma de oxalato plumbico.

Se echa un esceso de oxalato amónico en la solucion y despues amoniaco cáustico tambien en ligero esceso y se deja sedimentar; se filtra y se procede como en α. Se debe dejar destapado el crisol de porcelana en el que se calcina el precipitado. Este método es igualmente exacto que el anterior.

b. Por calcinacion.

Los compuestos análogos al carbonato y al nitrato plúmbico se calcinan con precaucion en un crisol de porcelana hasta que no varien de peso. En este § en el núm. 4 se hallará el procedimiento que debe seguirse para estraer el óxido plúmbico de sus combinaciones con los ácidos orgánicos.

2. *Dosificacion del sulfato plúmbico.*

a. Por precipitacion

α. Se echa en la solucion plúmbica suficientemente diluida un lijero esceso de ácido sulfúrico puro tambien diluido: se añade á la mezcla dos veces su volúmen de alcool, se deja en reposo por algunas horas, se filtra, se lava el precipitado con alcool, se seca y se espone al calor rojo segun el método indicado en el § 31. Para esta operacion podemos emplear un crisol de platino, sin embargo es mas prudente hacerlo en uno de porcelana.

Deben observarse en ella todas las precauciones que se han detallado en 1, *a*.

β. Cuando no puede echarse el alcool en la solucion como en α hay que suplirle añadiendo al líquido un gran esceso de ácido sulfúrico; se deja depositar por largo tiempo, se filtra, y se lava el precipitado con agua acidulada con algunas gotas de ácido sulfúrico que luego se le quita con lociones de alcool. En lo demas se opera como se ha dicho arriba.

Los caractéres del precipitado están descritos en el § 57. Este método da resultados muy exactos segun α; y si segun β no son algunas veces tan satisfactorios, siempre es debido á que se ha descuidado alguna de las precauciones indicadas.

Si no se añade á la solucion plúmbica bastante exceso de ácido sulfúrico no solo precipita todo el plomo, como sucede, por ejemplo, cuando el líquido tiene en solucion sales amoniacales, ácido nítrico, etc. Si el precipitado se lava con agua sola se disuelve en cantidad sensible. Por estos dos riesgos de error es por lo que debe usarse poco el método β.

b. Por evaporacion.

α. Se pesa la sustancia y se introduce en una cápsula tambien pesada en la que se disuelve con ácido nítrico diluido; se añade á la solucion un ligero exceso de ácido sulfúrico igualmente diluido, se evapora primero á un calor suave y despues en baño de arena sobre la lámpara hasta que se haya volatilizado todo el ácido sulfúrico. Siempre que la sustancia no contenga materias orgánicas se puede operar en una cápsula de platino. En caso contrario debe emplearse una de porcelana. Conducida la evaporacion con cuidado, da este método resultados muy satisfactorios.

β. Para transformar en sulfato plúmbico las combinaciones del óxido de este metal con sustancias orgánicas, se deben poner en un crisol de porcelana y añadir un exceso de ácido sulfúrico puro y concentrado. Se tapa el crisol y se calienta hasta que todo el ácido sulfúrico libre se haya desprendido, en seguida se expone al calor rojo y se pesa. Si despues de esta primera calcinacion el residuo no es enteramente blanco se debe humedecer de nuevo con ácido sulfúrico y calcinarle otra vez. Este método de dosificacion da buenos resultados cuando la operacion se conduce bien; pero puede fácilmente dar lugar á pérdidas procedentes de que los gases sulfurosos y carbónicos que se desprenden durante la calcinacion arrastran con facilidad algunas partículas de la sal.

3. *Dosificacion del cloruro plúmbico.*

Hay ocasiones en que el exámen de aguas minerales nos conduce á dosificar el plomo en forma de cloruro. Para esto se echa un exceso de clorhídrico bástante concentrado en la disolucion, se calienta esta fuertemente en baño de agua y se le añade alcohol absoluto á intervalos con un poco de éter. Se deja sedimentar, se filtra, se seca y se calienta suavemente. Debe tenerse cuidado de que la temperatura no llegue al rojo, porque se volatilizaria parte de la sal. El resto de la operacion se continua como en 1, α.

4. *Dosificacion de la mezcla de óxido plúmbico y plomo.*

Se pesa una cápsula de porcelana en la que se calientan de 1 á 2 gramos de una combinacion de plomo con una sustancia orgánica, cuidando de que el fuego actúe sobre los bordes de la cápsula, de modo que su contenido se descomponga lentamente de la periferia al centro. Cuando la descomposicion es completa se aumenta algo mas el fuego hasta que no se perciban puntos candentes y que el residuo esté compuesto de óxido plúmbico y de plomo metálico perfectamente exentos de porciones carbonosas. Se pesa este residuo, se calienta con ácido nítrico hasta que todo el óxido se haya disuelto, lo cual se verifica bien pronto; se lava despues por decantacion el plomo metálico no disuelto, se seca y se pesa. Restando este segundo peso del primero tendremos en conocimiento del peso del óxido que se hallaba en el residuo. Se calcula despues cuanto plomo metálico contiene este

óxido, añadiendo su peso al del plomo dosificado directamente. Así averiguaremos cuanto plomo habia en el compuesto analizado.

Dos puntos muy importantes hay á que atender en la aplicacion de este procedimiento de dosificacion: el primero es no descomponer la combinacion orgánica sino con suma lentitud; pues de no hacerlo así, el calor producido por la combustion del hidrógeno y del carbono á espensas del oxígeno del óxido plúmbico, es tan violento que una parte del plomo se volatiliza. El segundo, que no quede el menor indicio de carbon en el residuo, cuyo defecto se conoce bien pronto cuando se le trata por el ácido acético. Este método es cómodo y da resultados muy satisfactorios cuando se conduce con cuidado.

M. Dulk ha modificado del modo siguiente el procedimiento que acabamos de describir y que debemos á Berzelius. Se calcina suavemente el compuesto orgánico en un crisol de porcelana, tapado, hasta carbonizarle completamente. Se destapa entonces y se revuelve la materia con un alambre de hierro: la masa entra en incandescencia y queda un residuo formado de plomo, de óxido plúmbico y de carbon sin quemar. Se deja enfriar el crisol en el que se introduce un poco de nitrato amónico cristalizado y se vuelve á tapar. Calentado de nuevo se funde la sal oxidando el plomo y transformando parte de él en nitrato. Se continúa calentándole al rojo hasta que ya no se desprendan vapores rutilantes, y se pesa el óxido preparado de este modo. Como por este procedimiento hay seguridad de que el residuo no contiene carbon, se ahorra el hacer un peso. La exactitud de este nuevo método demostrada por M. Dulk es digna de toda recomendacion.

5. *Dosificacion del sulfuro plúmbico.*

α. Esta dosificacion se practica absolutamente lo mismo que la del sulfuro ragéntico y es igualmente exacta. Véanse en el § 57 los caractéres del precipitado.

β. Cuando el sulfuro plúmbico tiene interpuesto azufre que se ha precipitado con él, es necesario transformarle en sulfato plúmbico por el procedimiento que vamos á esponer. Se seca la sustancia en un filtro con el que se echa despues en un vaso de precipitados, y se añade gota á gota ácido nítrico fumante cuidando de tapar el vaso con un cristal despues de cada adicion. Terminada la oxidacion, se calienta suavemente la mezcla por un rato y se pasa á una cápsula lavando bien el vaso y reuniendo las aguas de lacion al resto de la solucion. Se echan en la cápsula algunas gotas de ácido sulfúrico puro, se evapora suavemente hasta sequedad, y se calcina á fuego rojo. La exactitud de los resultados de esta análisis depende del cuidado con que se conduzca

Si se descuida la oxidacion de la sustancia con el ácido nítrico fumante, no se oxida el azufre, separándose en estado sólido, y solo con auxilio del calórico se consigue disolverle poco á poco.

§ 88.

B. Óxido mercurioso.

a. Disolucion.

Lo mejor que podemos hacer para dosificar el mercurio contenido en el óxido mercurioso y sus combinaciones, es disolverlos transformándolos en óxido y combinaciones mercúricas. Hay precision de venir á parar en esto, porque es muy difícil obtener una solucion mercuriosa enteramente libre de óxido mercúrico. Para

lo se calienta el compuesto mercurioso con un exceso de ácido nítrico adicionado con algo de clórido hídrico, y no se aparta la vasija del fuego hasta que la solucion esté perfectamente clara. De esta manera no solo se pueden disolver todos los compuestos mercuriosos, sino tambien el mercurio metálico.

b. **Dosificacion.**

Segun lo que acabamos de esponer, es claro que el óxido mercurioso no puede estimarse sino en estado de óxido mercúrico; por cuya razon nos remitimos en su determinacion al § siguiente. En el § 127 indicaremos el modo como deberemos operar para analizar una mezcla de los óxidos mercurioso y mercúrico.

§ 80.

2. Oxido mercúrico.

a. Disolucion.

El óxido mercúrico y sus combinaciones insolubles en agua se disuelven en el clórido hídrico. Para disolver en él el *sulfuro mercúrico* es necesario calentar la mezcla y añadir de cuando en cuando un poco de ácido nítrico hasta obtener una disolucion perfecta.

b. **Dosificacion.**

El *mercurio* se puede dosificar segun el § 58 en estado de metal, de *cloruro mercurioso* y de *sulfuro mercúrico*. En algunos casos hay que dosificarlo *por diferencia* despues de calcinar la mezcla en que se hallaba.

Podemos aplicar siempre los *tres* primeros *procedimientos* enunciados de dosificacion. Por lo general es mas fácil dosificarlo en estado de sulfuro mercúrico que se debe hacer siempre que sea posible.

1. *Dosificacion del mercurio metálico.*

Esta operacion puede hacerse

a Por la via seca.

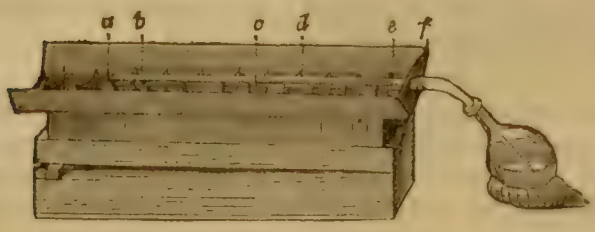
Se cierra por una de sus estremidades un tubo de vidrio, poco fusible, de 2 y 3 milímetros de ancho por 50 centímetros de largo. Se pone en su fondo una capa de seis centímetros de altura de hidrato cálcico seco y recien apagado, una mezcla íntima de cal sodada (§ 40,1) y de la materia analizada, despues la cal sodada con que se ha limpiado el mortero en que se ha triturado la mezcla, sobre lo que se añade otra capa de cal sodada pura, y por último se tapa superficialmente el tubo con un tapon de asbesto bien limpio. Todo así dispuesto, se estira á la lámpara la estremidad abierta del tubo formando una punta encorvada hácia un ángulo algo obtuso.

Como la mezcla de sustancia que hay que analizar y de la cal sodada se hace y se introduce en el tubo absolutamente del mismo modo que para los análisis orgánicos, remitimos al lector al § 149 en cuanto á la descripcion detallada del procedimiento práctico. Se golpea ligeramente de plano sobre una mesa el tubo preparado del modo dicho para que por encima de la mezcla que contiene se forme un conducto para dar paso á los gases, y se le pone en un hornillo de combustion sumergiendo la punta estirada en la superficie del agua que se tiene preparada en un balancin, todo de la manera que manifiesta el aparato fig. 32

ab es la cápsula de *hidrato cálcico*: *b* la mezcla: *c* la *cal sodada* que ha servido para lavar el mortero: *de* cal sodada pura: *ef* tapon de asbesto.

Se calienta el tubo como para las análisis orgánicas, esto es, de adelante á atrás, pasando de *e* hácia *a* lentamente hasta que el tubo esté enteramente rodeado de ascuas. Hasta entonces no se debe calentar el hidrato cálcico colocado en el fondo del tubo para que se desprendan todos los vapores mercuriales que pueden haber quedado en él. Estando todavía el tubo enrojecido se corta su punta por *f*, y por medio de un frasco de surtidor se hace caer en el balon el mercurio que contiene. Se agita el balon procurando reunir en un solo glóbulo todo el mercurio que encierra: se deja en quietud, se decanta el agua enteramente clara que cubre el metal y se introduce este en un crisol de porcelana pesado de antemano, en el que se deseca lo mejor que se pueda con papel de estraza, y despues en el mismo crisol se coloca debajo de una campana encima de ácido sulfúrico concentrado, para acabar de secarle. Este metal cuyas propiedades se han enumerado en el § 58 no se puede calentar.

fig. 32.



Dicho método es igualmente aplicable á la análisis de los compuestos del mercurio con materias orgánicas.

La exactitud de los resultados de este procedimiento analítico está en razon directa de la escrupulosidad con que se haya operado. MM. Erdmann y Marchand han dado mayor delicadeza á este método de dosificacion del mercurio, si bien á la vez le han hecho mas complicado. Véase el escelente trabajo de estos señores sobre el peso atómico del mercurio y del azufre en el *Journ. für prakt. Chem.* XXXI, s. 385; y en la *Pharm. Centralblatt*, 1844, s. 354.

b. **Por la via humeda.**

Se introduce la solucion en un balon en el que se evapora hasta sequedad repetidas veces con un grande esceso de clórido hídrico para desalojar todo el ácido nítrico que pueda contener. Se redisuelve en agua y se echa en el líquido un esceso de una solucion bien trasparente de cloruro estañoso adicionada con un poco de clórido hídrico. Se hierve por algunos instantes y se deja enfriar.

Luego que el líquido se ha aclarado, en lo cual tarda bastante tiempo, se decanta y se lava tambien por decantacion el metal que ocupa el fondo, primero con agua acidulada con clórido hídrico y despues con agua pura, determinando por último el peso segun *a*. Este es el modo de proceder cuando todo el metal se ha reunido en un solo glóbulo; pero cuando está dividido en pequeños globulitos, es necesario para que se aglomeren decantar primero la solucion trasparente que sobrenada, reemplazarla con un poco de clórido hídrico diluido y hervir todo por algunos instantes. Operando de este modo casi siempre se consigue reunir el metal en un solo glóbulo. (V. los caractéres del mercurio en el § 58.)

El cloruro estañoso puede sustituirse con otros agentes reductores, como son el ácido fosforoso, el sulfuroso y otros muchos.

Este modo de dosificacion no da buenos resultados sino cuando se ha conducido, con todo el cuidado posible. Por lo general da cantidades inferiores á la realidad como lo prueba la esperiencia núm. 61 practicada por uno de nuestros alumnos. La

duda que en tales casos se esperimenta no proceda de que el método sea por sí defectuoso, ni de la volatilizacion del mercurio durante su disolucion y desecacion (cap. núm. 42), sino mas bien es debida por lo general á no haber hervido al mercurio todo el tiempo necesario para oxidarse completamente, y á las lociones practicadas con poco cuidado.

2. *Dosificacion del cloruro mercurioso.*

Se echa un esceso de cloruro hídrico en la solucion mercurial cuando no contiene bastante cantidad de él: se añade la proporcion de potasa cáustica casi necesaria para saturar dicho esceso pero no del todo. Se echa otro esceso de fosfato sódico y se espone por cuatro dias á un calor de 30.° á 40.° C. Se pesa entonces la estufa en que se halla el cloruro mercurioso sobre un filtro desecado á 100.° C. y pesado de antemano; y se vuelve á dejar en reposo por 24 horas á la misma temperatura que antes el líquido filtrado. Si se forma de nuevo un sedimento de cloruro mercurioso, se echa sobre el filtro con el anterior y se vuelve á dejar el líquido en reposo durante otras 24 horas. Por último, si la solucion filtrada permanece clara sin enturbiarse, se puede asegurar que todo el mercurio que contiene está en el filtro. Entonces se lava sobre el mismo filtro el precipitado, se seca á 100° y se pesa.

Cuando se espone la mezcla de formiato y de sal mercúrica á una temperatura algo superior á 80° C., el precipitado de cloruro que se forma es gris, porque está mezclado con mercurio metálico y entonces falla la análisis.

Este método, que es comunmente largo, no da buenos resultados sino se ejecuta con la mayor minuciosidad. En varios casos en que hay que separar el mercurio de algunos metales es de mucho valor.

3. *Dosificacion del sulfuro mercúrico.*

a. Cuando hay que operar sobre una solucion mercúrica que no contiene indicios de ácido nítrico, se la deja hervir, si no es de soyo ácida, añadiendo algunas gotas de ácido hídrico libre y se introduce en un frasco de tapon esmerilado. Se añade una solucion saturada, clara, y recien preparada de ácido hídrico en bastante esceso para que sea bien perceptible el olor cuando se agita la vasija. Se tapa y se deja en reposo.

b. Si la cantidad de mercurio contenido en el líquido es bastante considerable en términos que exija una proporcion escesiva de solucion de ácido hídrico para precipitarse, se diluye un poco la disolucion mercúrica y se hace pasar por ella una corriente de ácido hídrico lavado (§ 38,2,) hasta que el líquido exale un fuerte olor de este gas.

c. En el caso de que la solucion contenga ácido nítrico se echa en él suficiente cantidad de potasa para neutralizar casi todo el ácido, cuya reaccion debe sin embargo ser bastante sensible todavía, y se añade una solucion trasparente de cianuro potásico en esceso. El mercurio se precipita de esta solucion haciendo pasar por ella una corriente de gas sulfídrico ó echando en ella sulfidrato amónico bien incoloro.

Luego que el precipitado está bien formado se echa sobre un filtro pesado antes en el que se lava rapidamente con agua fria, despues se seca á 100° y se pesa.

Siempre que el precipitado contenga azufre libre procedente de que el líquido contenia óxido férrico, ácido crómico, etc., se pone con el filtro en un balonete y

se calienta añadiéndole clórido hídrico. Se echa en esta mezcla ácido nítrico gota á gota hasta que el azufre que se sedimenta tome el hermoso color amarillo bajo que le es propio. Se diluye en agua la solucion, se filtra, y precipita de nuevo segun *c*, en forma de sulfuro mercúrico. (V. los caractéres del precipitado en el § 58.)

Este método nos ha parecido siempre preferible á los otros: suministra datos sumamente exactos cuando se conduce bien.

§ 90.

5. Oxido cúprico.

a. Disolucion.

La mayor parte de los compuestos cúpricos son solubles en agua. El ácido nítrico disuelve el cobre metálico, el óxido cúprico, y sus sales insolubles en agua. Para disolver el sulfuro cúprico es preciso calentarle con ácido nítrico diluido hasta que el azufre que se separa adquiera el color que lo es peculiar.

Esta descomposicion se puede activar mucho echando un poco de clórido hídrico en la mezcla.

b. Dosificacion.

El cobre se dosifica por lo general en estado de *óxido cúprico* como se ha dicho en el § 59, á cuya forma se le reduce precipitándole en tal estado, ó bien por calcinacion, frecuentemente despues de precipitarle primero en estado de sulfuro cúprico.

Hay otro método de dosificar el cobre, que consiste en calcular el peso de este metal contenido en una solucion, por la pérdida que esperimente una lámina de cobre dejada en la solucion cúprica hasta que se haya transformado enteramente en sal cuprosa.

El cobre se puede dosificar en forma:

1. De óxido cúprico.

a. Precipitándole en estado de tal.

α. Directamente

De todas las sales cúpricas solubles en agua, y de las insolubles que abandonan su ácido al disolverse en el nítrico: siempre que la solucion no contenga sustancias orgánicas fijas.

β. Despues de calcinar la combinacion.

De los compuestos enumerados en *α* que contienen sustancias orgánicas fijas; que son todas las sales cúpricas de ácidos orgánicos fijos.

b. En forma de sulfuro cuprico.

De todos los compuestos cúpricos.

c. Por calcinacion.

De las oxisales de ácidos volátiles ó que se descomponen fácilmente por la accion del calórico, como por ejemplo el carbonato y el nitrato cúpricos.

2. De cobre metálico.

De todas las combinaciones de cobre: método muy útil en la química aplicada á las artes.

1. *Dosificacion del óxido cúprico.*

a. Precipitado directamente.

α. *De una solucion neutra ó ácida.*

Se diluye en gran cantidad de agua la solucion cúprica, y se calienta en una cápsula de porcelana hasta que empiece á hervir: se va añadiendo entonces una solucion diluida de potasa cáustica pura, hasta que deje de formar precipitado. Se calienta todavía por algunos minutos á una temperatura inmediata al punto de ebullicion: se deja sedimentar un rato, y se echa sobre un filtro, primero la solucion y despues el precipitado, que se lava bien con agua caliente, desecando en seguida y calcinándolo en un crisol de platino segun el § 11.

Luego que se ha calcinado fuertemente se reunen al óxido las cenizas del filtro y se cuece todo bajo de una campana sobre ácido sulfúrico. Cuando el crisol está casi frio pero que todavía conserva sensiblemente el calor, se pesa todo lo mas rápidamente que sea posible.

Si quedasen pegadas á las paredes de la cápsula algunas partículas de óxido cúprico tan fuertemente que no se puedan desprender mecánicamente, es necesario hervir con la cápsula y disolverlas con algunas gotas de ácido nítrico, añadiendo esta solucion en el crisol en que se calcina el óxido. Siguiendo exactamente nuestro método no hay que temer este inconveniente. Véanse en el § 59 los caracteres del residuo. Bien conducido este procedimiento da excelentes resultados.

Si se descuida una ó otra de las precauciones indicadas arriba se puede dar lugar á graves errores: así, por ejemplo, añadiendo potasa en una solucion concentrada no se precipita todo el óxido cúprico, por otra parte no lavando con el mayor cuidado posible el óxido precipitado retiene potasa; y por último resultan cantidades muy grandes para el peso del óxido cúprico cuando se abandona en contacto del aire algunos momentos antes de pesarlo, porque absorve la humedad atmosférica, etc., etc. (V. § 59.)

Para ensayar siempre la solucion que filtra y asegurarse por medio del sálido hídrico de que no contiene cobre. Si á pesar de todas las precauciones el líquido toma color pardo, ó se forma un precipitado, esto nos dará la certidumbre de que la solucion contiene materias orgánicas ajenas que impiden la precipitacion total del óxido. Entonces es necesario concentrar el líquido filtrado y las aguas de lavado, precipitarlas por el sálido hídrico, tratar segun α el sulfuro cúprico obtenido de este modo y añadir á la primera esta nueva porcion de óxido.

β. *De una solucion alcalina.*

La potasa precipita el óxido cúprico aun de su disolucion en el amoniaco. El tratamiento que debe seguirse es con corta diferencia el mismo que en α. Despues de la precipitacion se calienta la mezcla hasta que el líquido que cubre el precipitado esté enteramente incoloro, y se filtra con la mayor prontitud posible. Si se deja enfriar el precipitado en contacto del líquido, se redisuelve un poco de óxido cúprico, lo cual origina algunas pérdidas.

b. Precipitado en forma de óxido despues de la calcinacion previa de la sustancia.

α. Se calcina en un crisol de porcelana hasta destruir la sustancia orgánica: el residuo se disuelve en ácido nítrico débil, se filtra si es necesario, y se trata la solucion segun *a α ó* segun *d* despues de evaporarla.

β. Se puede tambien dosificar el óxido cúpico en sus combinaciones con los ácidos orgánicos, humedeciendo con ácido nítrico el residuo de la calcinacion de la sal, evaporándole hasta sequedad, volviendo á humedecerle y evaporarle del mismo modo y calcinándole al calor rojo con precaucion. Empleando este método, comunmente suele esperimentarse una ligera pérdida debida á la causa de que se ha hablado en el § 74, 2, *b*.

c, Precipitado en forma de sulfuro cuprico.

Segun la cantidad mayor ó menor de cobre que se halla en la solucion, se precipita este haciendo pasar por ella una corriente de súlfido-hídrico, ó echando una disolucion de este gas. Se filtra con rapidez y se lava seguidamente con una disolucion clara de súlfido-hídrico y despues se seca el sulfuro cúprico sobre el filtro. El precipitado se echa en un vaso de precipitados juntamente con las cenizas del filtro calcinadas separadamente en una capsulita de porcelana.

Encima de todo se echa ácido nítrico diluido al que se ha añadido un poco de clórido hídrico y se calienta suavemente hasta que el azufre que se separa tome un hermoso color amarillo. Se diluye en agua, se filtra y se precipita segun *a*.

d, Por calcinacion.

Se pone la sal que hay que descomponer en un crisol de platino ó de porcelana, se calienta primero suavemente y se va elevando poco á poco la temperatura hasta el rojo vivo. Se pesa el residuo de la calcinacion, el cual da números muy exactos cuando la operacion se ha conducido bien.

2. *Dosificacion por medio del cobre metálico.*

a. Se introduce la solucion cúprica en un frasco con tapon esmerilado: se añade un esceso de amoniaco cáustico hasta que la solucion tome un hermoso color azul y esté perfectamente trasparente; se acaba de llenar la vasija con agua hervida y se sumerje en ella una lámina de cobre bien limpia, pesada con toda exactitud. Se tapa herméticamente el frasco y se abandona á un calor suave hasta que la solucion se vuelva incolora. Entonces se saca la lámina de cobre, se lava bien, se seca y se pesa. Habrá disminuido su peso una cantidad correspondiente á la del cobre que se halla en solucion. Este método de análisis da resultados muy exactos cuando se conduce con cuidado. El único inconveniente que presenta es que se emplean en él frecuentemente tres ó cuatro dias y aun mas.

Claro es que para que este método tenga aplicacion, la solucion no debe contener otros metales capaces de reducirse por el cobre.

b. Siempre que tengamos una solucion de cloruro cúprico enteramente libre de ácido nítrico se puede dosificar el cobre del modo siguiente. Se diluye la solucion, se echa sobre ella un poco de clórido hídrico, y colocada en un balon de cuello largo y estrecho, en el que se introduce una lámina de cobre, se pone á hervir con suavidad hasta que se vuelva incolora. Se saca entonces la lámina de cobre, se lava, se seca y se pesa. Este procedimiento, que es bastante mas rápido que el anterior, no es tan exacto.

§ 91.

6. Oxido bismútico.

a. Disolucion.

El bismuto, su óxido y todas sus combinaciones se dosifican con el ácido nítrico mas ó menos diluido.

b. Dosificacion.

Se dosifica el bismuto segun el § 60 en estado de óxido obtenido por calcinacion, ó bien precipitándolo como carbonato. Algunas veces se precipita primero el bismuto en forma de sulfuro antes de transformarle en carbonato.

El óxido bismútico se obtiene

a. Precipitándole en estado de carbonato bismutico.

De todas las combinaciones bismúticas susceptibles de transformarse en nitrato bismútico cuando se disuelven en ácido nítrico y que no dejan en la solucion *otros ácidos* en libertad.

b. Por calcinacion.

α. De las sales bismúticas de los ácidos volátiles.

β. De las sales bismúticas de ácidos orgánicos.

c. Precipitandole en estado de sulfuro bismutico.

De todas las combinaciones de bismuto de las que no es posible estraer el óxido por los métodos *a* ó *b*.

1. *Dosificacion del óxido bismútico.*

a. Precipitado en estado de carbonato bismutico.

Cuando la solucion es muy concentrada se diluye primero en agua, no debiendo darnos cuidado de que precipite entonces nitrato bismútico polibásico, porque no ejerce influencia sobre la dosificacion. Se añade al líquido un exceso de carbonato amónico y se calienta casi hasta que hierva por algunos momentos. Se filtra al instante, se seca y se calcina al rojo. Esta calcinacion debe hacerse como la del carbonato plúmbico § 87. Entonces el carbonato bismútico se transforma en óxido puro; los caractéres del precipitado y del residuo se han descrito en el § 60.

Este método bien ejecutado da muy buenos resultados. Las cantidades que se obtienen son en general algo inferiores á las que debieran, porque el carbonato bismútico no es absolutamente insoluble en el carbonato amónico.

Cuando se precipita del modo que se ha dicho antes una mezcla de sulfato ó de cloruro bismútico, pero sin auxilio del calor, es fácil esponerse á graves errores, porque en el primer caso el residuo contiene ácido sulfúrico y en el segundo cloro. Si la solucion no contiene ni uno ni otro de estos ácidos, pero se echa el precipitado sobre un filtro sin haber calentado fuertemente el líquido, se esperimenta una pérdida muy considerable, debida á que parte del carbonato bismútico queda en disolucion en forma de bicarbonato. (V. la esp. núm. 62.)

b. Por calcinacion.

a. Se calcinan en un crisol de porcelana y hasta que su peso no varíe los compuestos bismúticos análogos al carbonato y al nitrato.

b. Las combinaciones del óxido bismútico con los ácidos orgánicos se tratan lo mismo que las compuestas cúpricas correspondientes. § 90, 1 *b*. *β*

c. Precipitandole en estado de sulfuro bismutico.

Cuando la solucion es concentrada, se diluye con agua adicionada con ácido acético para evitar que se precipite una sal básica. Se trata el líquido por una so-

lucion de súlfido hídrico ó una corriente de este gas, y recojido sobre un filtro el precipitado se lava.

Tambien se puede neutralizar con el amoniaco el ácido libre que contiene la solucion citada arriba y precipitar despues el bismuto con un esceso de sulfidrato amónico.

Cuando hay seguridad de que el sulfuro bismútico precipitado no contiene mezcla de azufre, se puede dosificar en estado de sulfuro, pero en caso contrario hay que transformarle en óxido que es lo mas frecuente, porque las disoluciones bismúticas son por lo general muy ácidas y contienen un poco de ácido nítrico que descomponiendo el súlfido hídrico produce un depósito de azufre.

Para transformar en óxido el sulfuro bismútico se lava bien, se pone con el filtro en un vaso de precipitados en el que se calienta con ácido nítrico de mediana graduacion hasta que se haya descompuesto en su totalidad. La disolucion se diluye con agua acidulada con ácido acético ó nítrico, se filtra, se lava el filtro con nueva agua acidulada y se precipita segun *a* el líquido filtrado.

§ 92.

7. Oxido cádmico.

a. Disolucion.

El cadmio, el óxido cádmico y todos sus compuestos insolubles en agua se disuelven en los ácidos nítrico ó clorídrico.

b. Dosificacion.

Este metal se dosifica segun el § 61 en forma de *óxido* ó de *sulfuro cádmico*.

Se puede obtener:

1.° El óxido cádmico.

a. Por precipitacion.

De los compuestos solubles en agua y de los que siendo insolubles pierden su ácido cuando se disuelven en el clórido hídrico, como tambien de las sales cádmicas de ácidos orgánicos.

b. Por calcinacion.

De las sales cádmicas de oxácidos inorgánicos volátiles ó fácilmente descomponibles.

2. El sulfuro cádmico,

De todos los compuestos cádmicos.

1. *Dosificacion del óxido cádmico.*

a. Por precipitacion.

ep ecipita la solucion con carbonato potásico, se lava el precipitado y se calcina al calor rojo para transformar todo el carbonato cádmico en óxido. Este carbonato se precipita y calcina absolutamente como el de cinc, (§ 80.) Los caractéres del precipitado y de su residuo se han espuesto en el § 61. Este método es tan exacto como respecto del cinc (§ 80) y está espuesto á los mismos errores.

b. Por calcinacion.

Se sigue el mismo procedimiento que para el cinc, § 80.

2. *Dosificacion del sulfuro cádmico.*

Las soluciones cádmicas neutras ó ácidas se precipitan con el súlfido hídrico

gaseoso ó disuelto: y las alcalinas por el sulfidrato amónico. El precipitado se recoge sobre un filtro pesado de antemano, se lava, se seca á 100° y se pesa. V. en el § 61 los caractéres del precipitado. Este modo de dosificacion da cantidades muy exactas.

Cuando el sulfuro cádmico contiene azufre libre se le transforma en nitrato ó en cloruro cádmico y se le precipita en estado de carbonato. El procedimiento es el mismo que respecto del cinc, § 80, *b*.

SESTO GRUPO

Oxidos áurico, platínico, antimónico, estañico, estánnico, y ácidos arsenioso y arsénico.

§ 93.

1. Oxido áurico.

a. Disolucion.

Para disolver el oro metálico y todas sus combinaciones insolubles en agua, se calientan con cloruro nítrico, añadiendo de cuando en cuando ácido nítrico hasta que se hayan disuelto completamente.

b. Dosificacion.

El oro no se pesa sino en estado de *metal puro*. Para reducir á él los compuestos áuricos se calcinan, ó se precipita de ellos el oro en forma de sulfuro.

Se convierten en oro,

a. Por calcinacion.

Todas las combinaciones de oro que no contienen ácidos fijos.

b. Por precipitacion.

Todos los compuestos de oro que no se pueden tratar segun *a*.

c. Por precipitacion del sulfuro aurico.

Los compuestos de oro que en la materia de prueba analizada hayan de separarse así de otros metales.

Dosificacion del oro metálico.

a. Por calcinacion.

Se calcina la sustancia en un crisol de porcelana ó de platina rojado y se calienta suavemente al principio, elevando poco á poco la temperatura hasta el rojo vivo, y se pesa el residuo que es oro puro. Sus caractéres se han enumerado en el § 62. Las cantidades obtenidas por este medio son sumamente exactas.

b. Por precipitacion del oro.

α. Cuando la solucion áurica no contiene ácido nítrico, se agregan cloruro hídrico libre, se le añade un pequeño exceso de este último; se echa en seguida en el líquido una solucion de sulfato ferroso y se calienta suavemente por algunas horas hasta que se sedimente todo el oro que se separa en forma de polvo fino. Se echa sobre un filtro, se lava, se seca y se calcina segun el § 62. Es bueno verificar esta precipitacion en una capsula mas bien que en un vaso de precipitados, del que es difícil separar todo el oro precipitado, por razon de la tenuidad de su polvo. Como este método no ofrece ninguna especie de error, es claro que su exactitud solo depende de la destreza del operador.

β. Si la solucion áurica contiene ácido nítrico, se debe evaporar en baño de agua hasta la consistencia de jarabe, añadiendo de cuando en cuando al líquido

clórido hídrico para destruir todo el ácido nítrico. El residuo de la operacion se trata con agua acidulada con clórido hídrico y se somete la disolucion al tratamiento α. En caso de que el residuo no sea enteramente soluble en agua, lo cual previene de que parte del cloruro áurico se ha transformado en oro metálico y en cloruro auroso, es necesario operar como si todo se hubiese disuelto.

γ. Cuando se quiere que la solucion filtrada no contenga hierro, se reduce el oro por medio del ácido oxálico. Para ello es menester en primer lugar que el líquido esté esento de ácido nítrico del que se le priva si hay necesidad segun β. Se echa en la solucion áurica un esceso de oxalato amónico y despues un poco de clórido hídrico, si el líquido no le contiene ya. Se tapa con un cristal el vaso de precipitados en que se opera y se deja en reposo por dos dias á un calor suave, al cabo de cuyo tiempo todo el oro se ha precipitado en forma de escamitas amarillas que se lavan, se secan y se calientan al calor rojo.

c. **Precipitado en forma de sulfuro áurico.**

Se diluye en agua la solucion, por la que se hace pasar un esceso de súlfido hídrico, se echa sobre un filtro con rapidez el precipitado sin calentarle, se seca y se calcina en un crisol de porcelana ó de platino. Sus caracteres se han indicado en el § 62. Este método no ofrece peligro de error.

§ 94.

2. Oxido platínico.

a. **Disolucion.**

El platino metálico y todos sus compuestos insolubles en agua se disuelven poniéndolos en digestion á un calor suave en agua regia.

b. **Dosificacion.**

El platino se pesa siempre en *estado metálico*, en el que se le obtiene por calcinacion, ó despues de transformarle primero en cloro-platinato potásico, cloro-platinato amónico ó sulfuro platínico.

La mayor parte de los compuestos de platino pueden reducirse sin dificultad á una ú otra de estas formas. Las circunstancias en que se halle el operador son las que le decidirán á cual de ellas debe dar la preferencia. Siempre que sea posible se debe dosificar el platino por calcinacion directa: y nunca se le precipita en estado de sulfuro sino cuando hay que separarle de otros metales.

Dosificacion del platino.

a. **Precipitado en estado de cloro-platinato amónico.**

Se echa la solucion platínica en un vaso de precipitados, y si está ácida se añade amoniaco en cantidad casi suficiente para neutralizar su esceso. Sin embargo es necesario que el líquido esté un poco ácido: se echa entonces un esceso de cloruro amónico, y despues una cantidad bastante considerable de alcool absoluto. Cuando la solucion platínica está muy diluida se la debe concentrar antes de tratarla del modo que acabamos de decir. Se tapa el vaso con un cristal y se le deja en reposo por espacio de 24 horas para dar tiempo de formarse el precipitado, Se echa entonces todo sobre un filtro, que no hay necesidad de saber su peso, se lava la sal con alcool de 80° á 100° centesim. hasta que se hayan separado todos los compuestos de que se quiere purificar el platino, se seca con cuidado, se calcina y se pesa.

Para calcinarle se envuelve el precipitado en el filtro y se echa en un crisol de platino pesado de antemano; se le pone su tapadera y se calienta á fuego lento por bastante tiempo hasta que no se desprendan vapores de cloruro amónico, entonces se quita la tapa, se inclina el crisol (§ 32) y se quema el filtro. Si no se puede quemar, se facilita su combustion echando encima algunas gotas de ácido nítrico y despues de esponerle á un fuego violento se pesa.

En el § 63 se hallarán los caractéres del precipitado y de su residuo. Las cantidades que resultan de este método de destruccion son por lo general muy exactas, aunque algo inferiores á lo que deben ser, porque el cloro-platinato amónico no es enteramente soluble en el alcool á esp. núm. 44°, y porque con facilidad son arrastrados algunos átomos de sal doble no descompuesta, por los vapores del cloruro amónico cuando se calienta bruscamente.

Si el platino se dosificase en estado de cloro-platinato amónico, resultarian errores de gravedad: porque segun ya me he cerciorado por investigaciones directas, no es posible separar por medio de las lociones de alcool todo el cloruro amónico que retiene, sin disolver al mismo tiempo una cantidad sensible de cloro-platinato. Sin embargo, por lo general las destilaciones de platino hechas de esta manera escederán en algunas centésimas á lo que deberian, porque no se prolongan lo suficiente las lociones.

b, **Precipitado en forma de cloro-platinato potásico.**

Si la solucion es ácida, se le echa potasa para saturar la mayor parte del ácido libre, se le añade un ligero esceso de cloruro potásico y despues bastante cantidad de alcool absoluto. A las veinticuatro horas se echa todo sobre un filtro pesado antes y se lava en él el precipitado con alcool de 70° centesimales; se seca á 100° el cloro-platinato y se pesa.

Se pesa despues sobre un tubo de bola central en el que se pone una poca de la sal doble desecada; se limpia bien la abertura del tubo por donde se ha introducido y se vuelve á pesar todo junto. Se adapta en seguida el tubo de bola á un aparato del que se desprenda hidrógeno seco (fig. 20 pág. 112) y se calienta hasta el rojo el cloro-platinato en la corriente de gas, hasta que ya no se desprenden vapores de clórido hídrico, de lo que fácilmente nos cerciorarémos aproximando á la abertura del tubo una varilla mojada en amoniaco, la cual no debe entonces producir nubes blancas. Se deja enfriar, se llena el tubo de agua que se decanta con precaucion, se lava bien el residuo de platino y cuando se ha disuelto ya todo el cloruro potásico, se seca el platino en el tubo, lo cual es fácil calentándole; sin dejar de continuar la corriente de hidrógeno que arrastra los vapores de agua segun se van formando. Y pesándolo á peso se halla la cantidad de platino existente en la pequeña porcion de sal estimada; y por ella se calcula fácilmente la que habrá en toda la masa.

Las propiedades del precipitado y del residuo se hallarán en el § 63. Los datos obtenidos de este modo son más exactos que los que da el método *a*, porque el cloro-platinato potásico es mas insoluble que el amónico, y porque no se pierde nada de él durante la calcinacion. Este método no es tan bueno cuando se calcina la sal no en una corriente de hidrógeno sino simplemente en un crisol, porque no se descompone totalmente, con especialidad cuando se opera sobre cantidades de alguna consideracion.

Es imposible pesar directamente el cloro-platinato potásico, porque no se le priva por las lociones de alcool de todo el cloruro potásico que se precipita al mismo tiempo que él.

c. Precipitado en estado de sulfuro platínico.

Segun las circunstancias deberá el analizador precipitar la solucion platínica por el súlfido hídrico gaseoso ó por su solucion acuosa. Se calienta la mezcla casi hasta la ebulicion, se filtra, se lava bien, se seca y se calcina el precipitado al calor rojo segun el § 32. V. en el § 63, los caractéres del precipitado y del residuo. Los resultados son exactos.

d. Por calcinacion.

Se sigue el mismo procedimiento que respecto del oro en iguales circunstancias § 93. Los caractéres del residuo se han espuesto en el § 63. Los resultados son muy exactos.

§ 95.

3. Oxido antimónico.

a. Disolucion.

El óxido antimónico y sus compuestos insolubles en agua ó que se alteran en ella, se disuelven fácilmente en el clórido hídrico mas ó menos concentrado. El agua régia es el mejor disolvente del antimonio metálico.

b. Dosificacion.

El antimonio se pesa en forma de *sulfuro antimónico*, de *antimonio metalico* y de *acido antimonioso*.

Se pueden transformar en:

1. Sulfuro antimónico:

Todos los compuestos del antimonio.

2. Antimonio metálico:

Todos los compuestos del óxido antimónico.

3. Acido antimonioso:

Los óxidos del antimonio y sus combinaciones con los oxácidos que se volatilizan ó descomponen fácilmente.

Como el método 2 no se usa sino para separar el antimonio del estaño, remitimos al lector al § 130, donde hallará la descripcion de este procedimiento analítico.

1. Precipitacion del sulfuro antimónico.

a. Supongamos una disolucion en que sepamos de seguro que existe el óxido antimónico ó el compuesto clorado que le corresponde, y que no contiene sustancia capaz de descomponer el súlfido hídrico (1).

Se echa en la solucion antimónica un poco de ácido tártrico y se diluye si es necesario en agua: se hace pasar una corriente de gas sulfídrico por esta solucion trasparente hasta que huela fuertemente á él. Se pone en un vaso de precipitados tapado con un cristal y se abandona por media hora en un sitio caliente. Acto contínuo se echa todo en un filtro pesado antes y se lava perfectamente con agua el precipitado, se deseca á 100° C. y se pesa. Véanse sus caractéres en el § 64. Las

(1) La solucion solo contiene sustancias que descompongan el sulfido hidrico, en el caso en que se haya disuelto en el clórido hidrico una sal de base de óxido ó de sulfuro antimónico.

cantidades que arroja este procedimiento de dosificacion son por lo general algo mayores de lo que debieran, porque el precipitado contiene indicios de azufre procedente de la descomposicion parcial del súlfido hídrico.

Despues de pesar el sulfuro antimónico se debe tomar siempre una porcion de él, que se disuelve en caliente en el cloruro hídrico. Si se disuelve totalmente ó solo quedan vestigios insignificantes de azufre, se puede considerar como exacto el análisis, al paso que si la cantidad de este cuerpo es muy considerable, se deberá tratar el precipitado segun *b*.

b. Tenemos una disolucion que además del ácido antimónico encierra ácido antimonioso ó antimónico, ó bien una sustancia capaz de descomponer el súlfido hídrico.

Se opera como en *a*, con la diferencia de que antes de filtrarla se cubre el vaso con un papel y se abandona al reposo en un sitio caliente el líquido precipitado hasta que que no desprenda olor de súlfido hídrico.

El precipitado, que se pesa como en *a*, está compuesto de un sulfuro antimónico, de composicion desconocida, y de azufre libre, de modo que puede representársele por antimonio + x de azufre.

Por consiguiente antes de deducir del peso del precipitado la cantidad de antimonio que contiene, es necesario separar este del azufre, ó bien conocer la cantidad de azufre que encierra.

Para separar el azufre del antimonio se puede calentar un peso de sulfuro antimónico impuro en un tubo de hule central por el que se hace atravesar una corriente de hidrógeno hasta que no se forme mas sulfido hídrico. Pero como es muy difícil evitar que el hidrógeno arrastre consigo mecánicamente algunas partículas de antimonio, es bueno sustituir á este método la doble cocion del azufre del modo siguiente.

Despues de pesar en un crisol de platino el precipitado deseado á 100° en el filtro, se introduce este cubierto en un baño todo lo que se puede desprender fácilmente del papel.

En seguida se vuelve á poner el filtro en el crisol con todo el precipitado que retiene: se pesa de nuevo, y por diferencia se halla el peso del sulfuro antimónico que se ha trasladado al baño. Se calienta despues en este gota á gota ácido nítrico rojo, humeante, y libre de ácido sulfúrico. Cuando el ácido ya no es muy violento, se añade un poco mas de ácido nítrico, y algo de cloruro, y se calienta la mezcla suavemente por mucho tiempo. Entonces se pueden presentar dos casos diferentes, á saber:

a. *La solucion se enturbia poco, es lo que se llama azufre*. Se la diluye con una gran cantidad de agua: si se enturbia, se añade gota á gota ácido tártrico hasta que se aclare, y despues una solucion de cloruro bárrico en ligero exceso, y se pesa el sulfato bárrico que se precipita entonces segun el § 74, y que deberá lavarse con el mayor cuidado (§ 100). Es fácil calcular la cantidad de azufre contenida en este sulfato bárrico y que representa la que contiene el sulfuro antimónico. El cálculo nos dará el correspondiente á toda la mezcla, sabido el que contiene el fragmento ensayado.

b. *La solucion se aclara, pero nadan en ella copos de azufre*. Se diluye esta líquido primeramente en agua, y si se enturbia, se le añade gota á gota ácido tártrico hasta que recobre su transparencia. Entonces se echa sobre un filtro pesado

de antemano, se lava el azufre que queda en él, se deseca á 100° y se pesa. El líquido filtrado se trata segun *a*. Calculando la análisis se añade el azufre que ha quedado en el filtro al hallado en el sulfato barítico.

2. *Dosificacion del ácido antimonioso.*

Se evapora suavemente hasta sequedad la combinacion que se quiera analizar, despues de añadirle ácido nítrico. Se calcina en seguida al rojo por largo tiempo el residuo resultante hasta que su peso no varíe; cuya operacion puede hacerse sin riesgo en un crisol de platino. Cuando el cuerpo que tratamos es ácido antimónico es inútil evaporarle hasta sequedad con ácido nítrico. (Véanse los caractéres del residuo en el § 64.) Este método no lleva consigo peligro de error.

§ 96.

4. Oxido estañoso y 5 óxido estáñico.

a. Disolucion.

Cuando se disuelven en agua los compuestos de estaño se debe añadir un poco de clórido hídrico para obtener una solucion trasparente. Casi todas las combinaciones de este metal insolubles en agua se disuelven en el clórido hídrico ó en el agua régia. Para poder disolver en el clórido hídrico la modificacion insoluble del óxido estáñico y sus compuestos se debe fundir antes con carbonato sódico.

El estaño metálico se disuelve fácilmente en el agua régia.

Este metal se dosifica siempre transformándole directamente en óxido estáñico, sin disolverlo antes.

b. Dosificacion.

El estaño se dosifica comunmente segun el § 63 en forma de *óxido estáñico*, á cuyo estado se le reduce por calcinacion, ó evaporándole hasta sequedad con ácido nítrico. Tambien se le puede precipitar en estado de *sulfuro estáñico*.

El óxido estáñico se puede obtener:

a. Por calcinacion.

De todas las combinaciones del estaño con un ácido volatil; y aun con el sulfúrico, cuando no contienen sustancias fijas.

b. Por evaporacion con el ácido nítrico.

De todos los compuestos del estaño con los ácidos volátiles.

c. Precipitado en forma de sulfuro estáñico.

De todas las combinaciones de estaño.

Para todas estas dosificaciones es indiferente que el estaño esté proto ó deutoxidado. Generalmente no se emplea el método *c*, sino cuando no son aplicables *a* y *b*: solo se echa mano de él para separar los metales. En el § 130 se indicará el modo de proceder en la análisis de una mezcla de los óxidos estañoso y estáñico.

Dosificacion del óxido estáñico.

a. Por calcinacion.

Se añade á la solucion un esceso de ácido nítrico, se evapora en seguida hasta sequedad y se calcina el residuo á fuego rojo. Cuando la sal que se analiza no contiene clórido hídrico se puede hacer esta operacion en un crisol de platino; en caso contrario podemos emplear uno de porcelana. Si la sal encierra ácido sulfúrico, se

debe favorecer su espulsion echando carbonato sódico sobre ella, como se practica para descomponer el bisulfato potásico, § 42. Los caractéres del residuo se han descrito en el § 65. Esta dosificacion no está espuesta á errores.

b. **Por evaporacion con el ácido nítrico.**

Se introduce la solucion en un baño, se le añade un esceso de ácido nítrico y se evapora suavemente hasta consistencia de jarabe. Cuando el líquido contiene clórido hídrico es preciso añadir bastante ácido nítrico para descomponer y hacer que se desprenda cloro. Lo que queda en el baño se disuelve en agua; se filtra para obtener el óxido estáñico, el cual se lava, se seca y se calcina en un crisol de platino segun el § 31. Este método no presenta ningun peligro de error.

c. **Precipitado en forma de sulfuro estáñico.**

Se precipita la solucion de estaño neutra ó ácida con sulfido hídrico gaseoso ó disuelto. Si la solucion contiene óxido estañoso, se obtiene un precipitado de sulfuro estañoso pardo: entonces se debe esponer por espacio de una media hora en un sitio caliente la solucion sobresaturada de sulfido hídrico y filtrarla en seguida. Cuando contiene óxido estáñico, se obtiene un precipitado amarillo de sulfuro estáñico: en este caso se debe tapar con un pequeño el vaso en que se efectúa la precipitacion y esponerle á un calor suave hasta que el olor del sulfido hídrico haya desaparecido totalmente; entonces se puede filtrar.

El precipitado se seca y pasa en un crisol de porcelana, sobre cuya tapadera se quema el filtro. En seguida se le calienta suavemente en contacto del aire hasta que no desprenda mas ácido sulfuroso, en cuyo caso se lleva el fuego al rojo vivo. Para desprender del residuo hasta los menores restos del ácido sulfúrico que podria retener, se puede echar sobre él en el crisol un pedacito de carbonato amónico. Si se espulsase desde el principio á una fuerte temperatura el sulfuro, perderia azufre y se transformaria en sulfuro estañoso. Como este último se funde con facilidad no se transforma en óxido sino con mucha lentitud cuando se calienta en contacto del aire. Por lo demas no hay *error* en pesar el óxido estánico que retiene sulfuro estañoso, porque todos tienen el mismo peso atómico. (Véanse los caractéres del residuo en el § 65.) Los resultados son exactos.

§ 97

6. Acido arsenioso y 7. Acido arsénico.

a. **Disolucion.**

Los compuestos de los ácidos arsenioso y arsénico que no se disuelven en el agua lo verifican en el clórido hídrico ó en el agua régia. Para poder disolver ciertos arseniuros metálicos naturales es necesario fundirlos antes con carbonato sódico. El arsénico y los arseniuros metálicos se disuelven en el agua régia; y en cuanto á los compuestos arsenicales no solubles en ella, se tratan con sosa y salitre para transformarlos en arseniato alcalino soluble, y en sales metálicas insolubles.

Todas las combinaciones arsenicales fundidas en calcinacion en un esceso de agua régia solo contienen ácido arsénico.

b. **Dosificacion.**

Segun el § 65 el arsénico se pesa en forma de *arseniato plúmbico*, de *sulfido arsenioso* y de *arseniato férrico*.

Se pueden transformar en:

1. Arseniato plúmbico,

Los ácidos arsenioso y arsénico cuando están solos en disolucion, en agua ó en el ácido nítrico.

2. Súlfido arsenioso,

Todos los compuestos arsenicales.

La dosificacion del arseniato férrico, indicada por M. Berthier se practica como la del fosfato correspondiente, § 101. Aquí no hablaremos de ella, porque este nuevo método no es mas exacto ni mas cómodo que la dosificacion del arsénico en forma de súlfido arsenioso.

1. *Dosificacion del arseniato plúmbico.*

a. La solucion de ácido arsènico es acuosa.

Se pone en una cápsula de porcelana ó de platino pesada de antemano unasolucion tambien pesada, á la que se añade una cantidad dada de óxido plúmbico puro y recien calcinado. Se evapora suavemente hasta sequedad, se calienta despues al calor rojo débil el residuo, manteniéndole por algun tiempo á la misma temperatura. Lo que queda es una mezcla de arseniato plúmbico y de óxido plúmbico libre. Restando del peso total de este residuo el del óxido plúmbico que hemos introducido, la diferencia indicará el peso del ácido arsénico que se halla en la porcion del líquido empleado. (V. en el § 66, los caractéres del arseniato plúmbico) Este método de dosificacion da resultados perfectamente exactos cuando no se calcina la sal á una temperatura mayor que la indicada.

b. La solucion es de ácido arsenioso

Se echa en ella ácido nítrico y un poco del cloridrico, y se evapora hasta sequedad en un balon inclinado. Se calienta fuertemente por algunos momentos el residuo de ácido arsénico obtenido: despues se le disuelve calentándole con agua y se trata la solucion segun *a*. Cuando se evapora directamente con el óxido plúmbico, una solucion arsenical que contiene ácido nítrico, como, por ejemplo, una solucion de ácido arsenioso adicionada con aquel, es difícil no perder algo de sustancia, en primer lugar porque el nitrato plúmbico decrepita con fuerza cuando se calienta, y en segundo, porque los vapores nitrosos que se desprenden arrastran fácilmente consigo algunas partículas de la mezcla.

2. *Dosificacion del súlfido arsenioso.*

a La disolucion es de ácido arsenioso ó de un arseniato, esenta de ácido arsénico.

Se introduce la solucion en un frasco con tapon esmerilado, se le añade un poco de clórido hídrico y se la precipita, segun las circunstancias, ó bien con una disolucion de sulfato hídrico ó con una corriente de este gas, uno y otro en esceso.

Se tapa el frasco, se deja en reposo por una hora y despues se hace pasar por él una corriente de ácido carbónico hasta que el líquido no presente absolutamente olor de súlfido hídrico. Se echa todo sobre un filtro pesado de antemano, se lava el precipitado, se seca á 100° y se pesa en seguida. (V. los caractéres del precipitado en el § 66.) Los resultados de esta dosificacion son muy exactos.

Cuando el líquido contiene sustancias que como el óxido férrico, el ácido crómico y otras muchas pueden descomponer el súlfido hídrico, es claro que no se puede deducir del peso del súlfido arsenioso el del arsénico que se halla en él, pues que este compuesto contiene azufre libre. En tales casos es necesario tratarle enteramente como el sulfuro antimónico en iguales circunstancias (§ 95), es decir, que hay que oxidar y dosificar en forma de sulfato barítico el azufre que se

encuentra en el precipitado de sulfuro arsenioso. La diferencia da el peso del arsénico unido á él.

No se obtienen resultados que ofrezcan gran confianza cuando se trata por el amoniaco el precipitado de sulfuro arsenioso que tiene interpuesto azufre libre, porque la solucion amoniacal del sulfuro arsenioso disuelve algo de azufre.

3. La solucion contiene ácido arsénico, ó una mezcla de los ácidos arsenioso y arsénico.

Se adiciona la solucion en un balon y en la cual un gramo cerca de una solucion acuosa y saturada de ácido sulfuroso, se llena el cuello del balon, el cual se calienta suavemente hasta que esté á punto de hervir ó hierva, y despues á un grado algo inferior á esta temperatura hasta que no se perciba el olor del ácido sulfuroso, en cuyo caso se continúa con el ácido arsenioso que se trata segun 2.

II. Dosificacion de los ácidos en sus combinaciones formadas solamente de una base y de un ácido, ó de un metal y un metaloide, y separacion de las bases.

PRIMER GRUPO.

Acidos arsenioso, arsénico, crómico, sulfúrico, fosfórico, bórico, silícico, fluorídrico, carbónico y silícico.

§ 98.

1. Acidos arsenioso y arsénico.

Ya hemos hablado de estos ácidos al mismo tiempo que de las bases en el § 97, porque se precipitan por el sulfuro hídrico. Hagamos ahora mencion de ellos únicamente para recordar que pertenecen á este grupo. Hemos visto cuáles son sus demas caractéres. En el capítulo V hablaremos del modo de separarlos de las bases.

§ 99.

2. Acido crómico.

1. Dosificacion.

El ácido crómico se pesa en forma de óxido crómico ó de cromato plumbico, prefiriendo siempre que sea posible este último.

a. Dosificacion del óxido crómico.

El ácido crómico se reduce á óxido que se dosifica segun el § 78. Esta dosificacion se hace calentando el líquido con alcool y sobrado hídrico, acabando por sulfuro hídrico por el líquido adicionado con el precipitado, ó bien mezclándolo con una fuerte solucion de ácido sulfuroso y calentándolo suavemente. Cuando la solucion de ácido crómico se encuentra en estado neutro ó ácido se procede de uno de los dos modos, y si está diluida uno de los otros dos. Siempre que se emplee el método primero es menester tener cuidado de privar de alcool á la solucion antes de precipitar el óxido crómico por el amoniaco. Si se usa el segundo se debe dejar en reposo en un sitio caliente la solucion sobresaturada de sulfuro hídrico hasta que se sedimente todo el azufre que queda en libertad.

b. Dosificacion del cromato plumbico.

Se echa en exceso de acetato básico en la solucion, dispuesta, si es necesario, adicionando cantidad de ácido acético para poderlo llevar exactamente el líquido y se precipita en seguida con acetato plumboso neutro. El precipitado se recoge en un filtro de peso conocido, en el que se lava, se seca en baño de maria y se pesa. Los caractéres de este sal se encuentran en el § 97. Las reacciones por vía seca

II. Separacion del ácido crómico de las bases.

a. Del primer grupo.

α. Se reduce el ácido crómico segun I, y se separa el óxido crómico de los álcalis segun el § 118.

β. El cromato amónico se transforma en óxido crómico calcinándole con precaucion.

b. Del segundo grupo.

α. Se funde la combinacion con su cuadruplo de una mezcla ó partes iguales de los carbonatos de sosa y de potasa. Tratando con agua caliente el producto de esta calcinacion, se disuelve el cromato alcalino y quedan insolubles los carbonatos de las tierras alcalinas. Como estos últimos retien álcalis, no se les puede pesar en este estado: en cuanto al ácido crómico se le dosifica segun I.

β. Se disuelve la sal en el clórido hídrico, se reduce el ácido crómico segun I, y se separa el óxido crómico de las tierras alcalinas segun el § 119.

c. Del tercer grupo.

α. *De la alumina.*

Se echa en la solucion amoniaco el cual precipita toda la alúmina § 78, y se dosifica el ácido crómico en el líquido filtrado, segun I.

β. *Del óxido crómico.*

aa. Se halla en disolucion. Se precipita el ácido crómico segun I, *b*, y se separa en el líquido filtrado el óxido crómico del plomo segun el § 126.

bb Es un compuesto insoluble formado de cromato crómico neutro. Se calcina y se obtiene un residuo de óxido crómico. La pérdida que esperimenta la mezcla es debida á la descomposicion del ácido crómico, cuyo peso se calcula partiendo de la pérdida de oxígeno debida á la calcinacion de la sal.

d. Del cuarto grupo.

α. Se procede como en *b*, α. Los metales quedan en forma de óxidos cuando se disuelve en agua la masa fundida. Si hubiese de aplicarse este método á una mezcla que contuviese manganeso habria que hacer la fusion en un tubo de bola central haciendo pasar por él una corriente de ácido carbónico.

β. Se reduce el ácido crómico, segun I, *a*, y se separa el óxido crómico de los metales en cuestion segun el § 123.

e. Del quinto y del sesto grupo.

α. Se precipita por el súlfido hídrico la solucion despues de añadirle un ácido en ligero esceso. Los metales del quinto y del sesto grupo se precipitan mezclados con azufre libre (§ 86 á § 97), y despues se reduce el ácido crómico. El óxido crómico se precipita en el líquido filtrado, segun I, *a*.

β. El medio mejor de descomponer el cromato plúmbico es calentarle con clórido hídrico y un poco de alcool. Con este último se separa el cloruro plúmbico del sesquicloruro crómico, producidos uno y otro por la reaccion (§ 126.)

§ 100.

3. Acido sulfúrico.

I. Dosificacion.

Este ácido se dosifica siempre en forma de *sulfato barítico*. Si la solucion es neutra se la acidula con un poco de clórido hídrico, se añade en seguida un lijero

exceso de cloruro bárrico y se continúa la operacion como en el § 74. Suele con frecuencia, si la solucion contiene ácido nítrico, que juntamente con el sulfato de barita se precipita un poco de nitrato de la misma base, que no se puede separar de ella sino á fuerza de lociones repetidas. En todo caso no se debe dejar de lavar el precipitado hasta que las aguas de lacion no se enturbien absolutamente por el ácido sulfúrico.

II. Separacion del ácido sulfúrico de las bases.

a. De aquellas con quienes forma compuestos solubles en agua y en el clorido hídrico.

Se precipita el ácido sulfúrico segun I; en el líquido filtrado se hallarán juntamente con el exceso de cloruro bárrico empleado, los cloruros de las bases que estaban combinadas con el ácido sulfúrico. Estas últimas se dosifican segun los métodos indicados en el cap. V para las separaciones de la barita.

b. De aquellas con quienes forma compuestos insolubles en agua y en el clorido hídrico.

a. *De los óxidos bárrico, estrónico y cálcico.* Se reduce el compuesto á polvo sumamente fino y se funde en un crisol de platino con su cuadruplo de carbonato sódico-potásico. Se pone el crisol en un vaso de precipitados ó en una cápsula de porcelana ó de platino, se le añade agua con la que se cubierta hasta que el carbonato y el sulfato alcalino se hayan disuelto totalmente. Esta solucion se decanta todavía caliente; y los carbonatos térreos insolubles que quedan en el fondo, despues de bien lavados con agua caliente, se disuelven en el clórido hídrico y se dosifican segun los métodos descritos en los párrafos 74, 75 y 76.

El ácido sulfúrico se precipita del líquido filtrado, segun I.

Cuando el sulfato bárrico está en polvo muy fino se le puede descomponer fácilmente hirviéndole con una solucion de carbonato potásico ó sódico.

β. *Del sulfato plúmbico.* Se mezcla la sal con cuádruplo carbonato sódico potásico en un crisol de porcelana, y cuando la mezcla se ha completamente fundido, se la pone en digestion con agua caliente hasta que se hayan disuelto la totalidad de los sulfatos alcalinos y el exceso de carbonato empleado. Se decanta en caliente esta solucion, y se lava bien el óxido plúmbico insoluble que retiene siempre un poco de álcali. El líquido filtrado suele estar enteramente exento de plomo, pues lo contiene en tanta mayor cantidad cuanto mayor haya sido la del agua empleada para disolver la masa fundida en el crisol. Entonces se debe acidular ligeramente con ácido nítrico el líquido filtrado, evaporado de un modo conveniente á la vez para que la disolucion no sea tan larga que haga saltar fuera algo del líquido. Se precipita despues el ácido sulfúrico con nitrato bárrico, segun I, se disuelve en el ácido nítrico débil el óxido plúmbico bien lavado, se echa esta solucion sobre la de que se ha separado el sulfato bárrico, y se precipita el plomo por el súlfido hídrico (§ 87.)

§ 101.

8. Ácido fosfórico.

I. Propiedades.

El ácido fosfórico se pesa en forma de *fosfato plumbico*, de *pirofosfato magnesico*, de *fosfato ferrico básico* y de *fosfato de peróxido de uranio*. A veces tambien se lo dosifica *por diferencia*.

a. *Dosificacion del fosfato plúmbico.*

Se procede absolutamente lo mismo que con el ácido arsénico (§ 97), se decom-

que se evapora el ácido con un peso dado de óxido plúmbico, que se deseca y calcina despues. Para que este método dé buenos resultados se deben observar las mismas precauciones que con el ácido arsénico.

b. Dosificacion del pirofosfato magnésico.

Se echa en la solucion una mezcla de sulfato magnésico, de cloruro amónico y de amoniaco cáustico hasta que deje de producir precipitado. Si el líquido no está fuertemente amoniacal, se le añade mas amoniaco cáustico, se deja en reposo por algunas horas, se filtra, se lava el precipitado con agua amoniacal hasta que el agua de locion no se enturbie absolutamente con la adicion de cloruro barítico, y despues se procede segun el § 77.

Al preparar la mezcla de que hemos hablado antes, se debe procurar no echar mas cloruro amónico que el necesario para impedir que la magnesia se precipite por el amoniaco. Los resultados obtenidos por este método son muy exactos (esp. núm. 63). La pérdida que se esperimenta por razon de no ser absolutamente insoluble en agua el fosfato amónico-magnésico básico (esp. núm. 27) es casi insignificante. En el § 48 se hallan los caractéres del precipitado y del residuo.

c. Dosificacion del fosfato férrico poli-básico,

Se disuelve en el ácido nítrico un peso conocido de hierro puro, y se echa esta solucion en la que contiene el ácido fosfórico que se quiere dosificar. Al líquido se añade un esceso de amoniaco que debe producir un precipitado rojo pardo: si fuese blanco, seria señal de que se habia empleado poca solucion de hierro. Se calienta por algun tiempo, se filtra, se lava bien el precipitado con agua caliente, se seca todo lo posible y se calcina al rojo vivo segun el § 31. El precipitado está formado de fosfato férrico poli-básico y de óxido férrico libre; ó en otros términos, de ácido fosfórico y de óxido férrico. Como la cantidad de este último se conoce por el peso del hierro empleado, es claro que el ácido fosfórico está representado por el esceso que se encuentra en el óxido férrico cuando se pesa el residuo.

Bien conducida esta dosificacion da resultados bastante exactos; sin embargo si hay algunas pérdidas se refieren precisamente al ácido fosfórico. Este método adolece de un defecto grave, que procede de que los hierros del comercio aun los mas puros no lo son absolutamente, y no dan la cantidad de óxido férrico que debieran dar segun la teoría. Este inconveniente se evita determinando, directamente y de una vez, sobre una gran cantidad de alambre, cuánto se necesita para producir un peso dado de óxido férrico.

Se puede aplicar de otro modo el principio sobre que se funda este método como lo veremos en II, *d*.

d. Del fosfato argéntico.

El ácido fosfórico libre no se puede dosificar bajo esta forma.

II. separacion del ácido fosfórico de las bases.

a. De su union con los alcalis fijos.

α. El ácido fosfórico se dosifica segun I, *c*, y los álcalis que se hallan en la solucion en estado de nitratos, segun los métodos conocidos.

β. El ácido fosfórico se dosifica segun I, *b*, y en el líquido filtrado se separa la magnesia de los álcalis segun el § 116.

γ. Cuando los fosfatos tienen por fórmula Po_5, 3MO (óxido metálico) se precipita directamente su solucion acuosa con la neutra de una sal argéntica: se lava bien

el precipitado amarillo obtenido $PO_5, 3AgO$, se seca, y se calcina segun el § 31.

Pero si los fosfatos tienen por fórmula $PO_5, 2MO, HO$, es menester calcinarlos al calor rojo, disolver el residuo en agua y precipitar esta solucion por una sal argentica neutra. El precipitado que se obtiene por este medio está formado de pirofosfato argentico $PO_5, 2AgO$. Despues de quitar el líquido filtrado el exceso añadido de sal argentica (§ 126), se filtra y se lava el precipitado que se seca y calcina segun el § 31. (V. en el § 67, 4, los caractéres de los precipitados de los diversos fosfatos argénticos.) Los resultados obtenidos por este medio son exactos. Este método es cómodo, porque permite dosificar con facilidad los álcalis contenidos en el líquido filtrado.

b. **De su union con todos los álcalis.**

Se echa un ligero exceso de acetato plúmbico en la solucion acuosa, se deja reposar, se filtra, y con arreglo al § 120 se separan los álcalis del exceso de sal plúmbica añadida. En este caso se podrá dosificar el ácido fosfórico por diferencia. Cuando se quiere dosificar directamente, es preciso lavar con cuidado el precipitado de fosfato plúmbico, que se trata despues segun el § 101 *d*, β.

c. **De su union con la barita, la estroncíana, la cal y el óxido plumbico.**

Se disuelve la sal en el ácido nítrico ó en el clorhídrico hídricos y se precipita esta solucion por medio de un ligero exceso de ácido sulfúrico. Respecto de la barita basta esto; pero si la solucion contiene estroncíana, cal ó óxido plúmbico, es preciso añadir alcohol para que la precipitacion sea completa. Se separa el líquido filtrado para privarle del alcohol, y en seguida se dosifica el ácido fosfórico segun I, *b*.

d. **De su union con todas las tierras alcalinas.**

α. Se disuelve la sal en el ácido nítrico en un muy grande exceso; se echa en esta solucion un poco de cloruro férrico y despues en exceso de acetato sódico si el líquido no toma color rojo muy oscuro bajo estas condiciones, se prosigue añadiendo gota á gota cloruro férrico hasta que aparezca este color. En seguida se evapora la mezcla en una gran cápsula y se la deseca por varios minutos, con lo cual se forma un precipitado pardo rojizo y la solucion se decolora. Si los fosfatos no se volatilizan de este modo, es señal de que no se ha añadido al líquido todo el acetato sódico necesario: entonces se debe añadir inmediatamente lo necesario. Se echa el líquido hirviendo en un filtro y se lava el precipitado con agua caliente. Para determinar el peso del ácido fosfórico contenido en el precipitado se pueden seguir dos métodos; el que vamos á describir en α es preferible al que le sigue, β, porque es mas sencillo y tan exacto como él.

αα. Se disuelve en el ácido nítrico el precipitado lavado hirviendo y se echa ácido nítrico en esta solucion, añadiendo despues suficiente cantidad de amoniaco para redisolver el precipitado que se formó al principio y producir en él un precipitado transparente de un hermoso color amarillo. El ácido fosfórico que existe en esta disolucion se dosifica segun I, *b*, teniendo cuidado de lavar bien el precipitado obtenido.

A pesar de todas las precauciones posibles, para resultar pirofosfato magnésico de un hermoso color blanco, pues siempre contiene una ligera tinta amarillenta cuando se calcina, se contrae, y retiene en su interior un poco de hierro. Sin embargo de este fenómeno de coloracion, las dosificaciones hechas segun este [illegible]

todo son muy satisfactorias, aunque sean 0,02 á 0,03 superiores á lo que realmente deben ser (esp. núm. 63. *b*) Se puede ocurrir á este ligero defecto disolviendo en clórido hídrico el precipitado lavado, y precipitándole de nuevo por del amoniaco. Entonces queda enteramente puro.

bb. El precipitado se deseca con cuidado y se calcina despues en contacto del aire en un crisol de platino. El filtro se quema sobre la tapadera del crisol. Despues de la calcinacion se humedece el residuo con ácido nítrico concentrado, que se evapora á un calor suave y se vuelve á calcinar segunda vez. Si el peso del residuo ha aumentado por este tratamiento, se debe repetir una segunda y aun una tercera vez si fuere necesario, hasta que el peso del residuo no varíe. El crisol es echa con el contenido en un vaso de precipitados y se añade encima clórido hídrico concentrado en el que se dijiere hasta que se haya disuelto el residuo. Esta disolucion se pasa á otro vaso y se reunen con ella las aguas de locion del primero. Se echa en este líquido, sin separarle de las partículas insolubles procedentes de las cenizas del filtro, ácido tártrico y despues un esceso de amoniaco. En seguida se añade un esceso tambien de sulfidrato amónico á la solucion, bien esté trasparente ú opalina, y se procede segun el § 84 *b*. Restando del primer peso del residuo el del óxido férrico obtenido despues, la diferencia nos dará la cantidad de ácido fosfórico.

En el líquido filtrado se encuentran en estado de cloruro las tierras alcalinas, con indicios casi inapreciables de hierro. Se dosificarán las tierras segun los §§. 74, 75, 76 y 77. Cuando no se filtra la solucion hirviendo y no se lava sin interrupcion el precipitado con agua caliente, se encuentra mucha mayor cantidad de hierro en el líquido filtrado. Pasemos ahora á esplicar la teoria de este nuevo procedimiento de análisis que es de grandísima utilidad, especialmente respecto de las análisis de las tierras y de las cenizas (1). Cuando se mezcla la solucion clorídrica de los fosfatos de las tierras alcalinas con cloruro férrico, se forma fosfato férrico, mientras que el cloro se combina con el metal de la tierra alcalina. El clórido hídrico libre disuelve el fosfato férrico. Echando en esta solucion acetato sódico, el clórido hídrico se dirige sobre la sosa y deja en libertad el ácido acético que no disuelve el fosfato férrico: asi es que una parte de esta sal se precipita y el resto queda en disolucion en el acetato férrico producido por la descomposicion recíproca del acetato sódico y del esceso de cloruro férrico que se ha empleado. Se deja conocer pues, que si se usan los dos en grande esceso puede muy bien quedar en disolucion todo el fosfato férrico. Si despues se hierve la mezcla, se descompone el acetato férrico, precipitándose acetato férrico poli-básico y con él juntamente fosfato férrico básico. Las tierras alcalinas quedan en disolucion en este líquido ácido. Yo lo hago aqui observar espresamente porque cuando se opera segun II a, α, se precipita una parte con el óxido férrico. El precipitado que se ha pesado primero cuando se sigue el método *bb* está por consiguiente formado de óxido férrico y de ácido fosfórico; y como despues de descomponerle por el sulfidrato amónico queda el óxido férrico solo, es claro que la pérdida de peso corresponde al ácido fosfórico existente en la mezcla. El ácido tártrico que se echa en el líquido antes que el amoniaco y el sulfidrato amónico sirve para impedir sino

(1) V. Fresenius y Will. Untersuchungen ueber die unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien, *Annal. der Chem. und Pharmacie*, 1844.

solamente á lo menos en parte la precipitacion del fosfato férrico por el amoniaco y facilitar por lo mismo su descomposicion por el sulfato amónico.

β. Se disuelve el precipitado en la menor cantidad posible de ácido nítrico y se echa en esta solucion un ligero exceso de acetato triplúmbico: se deja sedimentar, se filtra y se lava el precipitado que está formado de fosfato y de nitrato plúmbico básico. Se seca, se calcina al rojo § 31, y se pesa. El residuo es una mezcla de fosfato plúmbico y de óxido plúmbico, ó en otros términos, consta de ácido fosfórico y de óxido plúmbico. Se echa la sustancia juntamente con el crisol en un vaso de precipitados y se añade ácido nítrico bastante diluido. Se calienta, hasta que el residuo se disuelva enteramente, se decanta la solucion en otro vaso, se lava bien y se destila el plomo en el líquido, en forma de sulfato y segun II, *c*.

Calculando cuanto ácido contiene este sulfato plumbico y restándole del peso de todo el residuo, la diferencia expresa la cantidad de ácido fosfórico. En el líquido separado por filtracion del primer precipitado formado, se encuentran las bases con el exceso empleado de su precipitante, de lo que se las separa segun el § 126. Este método de descomposicion da tambien resultados satisfactorios.

e. **De la alúmina.**

α. Se disuelve el fosfato alumínico en el ácido nítrico ó clorídrico y en lo demas se sigue el método del § 101, II, *f*, α, ββ, para separar el óxido férrico del ácido fosfórico. Se separa la alúmina de la magnesia, segun el § 119 en el líquido filtrado. Este método da resultados exactísimos, (esp. núm. 63, *b*.)

β. Se reduce la combinacion á polvo perfectamente fino que se mezcla con vez y media de su peso de ácido silícico puro preparado artificialmente, si es posible, y seis partes de carbonato sódico. Se funde todo en un crisol de platino y se expone por media hora á un fuerte calor rojo. Se disuelve en agua la masa calcinada y se echa en esta solucion hidrocarbonato amónico en exceso con el que se deja en digestion por algun tiempo, se filtra y se lava bien. Sobre el filtro se encuentra silicato alumínico-sódico, y en la solucion fosfato sódico, hidrocarbonato sódico y carbonato amónico. Si se hirvió antes de echar en la solucion el hidrocarbonato amónico, se descubrirá un poco del compuesto de alúmina. El ácido fosfórico se destila en el líquido filtrado segun II *a*, y la alúmina en el residuo insoluble segun el § 100. (Berzelius)

f. **De su union con el óxido crómico.**

α. Se funde la sustancia con carbonato sódico y salitre: despues se separa el ácido crómico segun el § 131.

β. Se opera absolutamente como con la alúmina, § 101, II, *e*, α vease tambien *g*.

g. **De su combinacion con el óxido crómico y los óxidos metálicos del 4.º grupo.**

α. Se funde con carbonato sódico y se trata la masa fundida por el agua. En el líquido filtrado se halla el fosfato sódico, cuyo ácido se destila segun II, *a*. En cuanto al residuo, del que es casi imposible separar todo el ácido á pesar de multiplicadas lociones se le disuelve en un ácido y se destilan cada uno de los metales en cuestion segun uno de los métodos indicados arriba.

Cuando hay necesidad de tratar segun este método una sal de manganeso ó de cromo, es necesario operar esta calcinacion en un tubo de loza central por el que se hace pasar una corriente de ácido carbónico.

c. Este método no es aplicable á la sal crómica. Se disuelve en clórido hídrico, se añade ácido tártrico, luego amoniaco y por último sulfhidrato amónico. Se filtra, y se dosifican los metales del modo indicado desde el § 80 al 85. El ácido fosfórico se dosifica por diferencia, ó segun I, *b*.

Este procedimiento no es á propósito para analizar el fosfato niqueloso.

h. **De su combinacion con los metales del quinto y sesto grupo.**

Se disuelve en los ácidos nítrico y clorídrico, se precipita por el súlfido hídrico, se filtra y se dosifican las bases segun los métodos indicados desde el § 86 al 97. El ácido fosfórico se dosifica en la solucion filtrada segun I, *b*.

§ 102.

5. Acido bórico.

I. Dosificacion.

Cuando se trata una solucion de ácido bórico libre se determina el peso del mismo modo que se ha dicho mas arriba en el § 97 respecto del ácido arsénico, es decir que se añade al líquido un peso dado de óxido plúmbico con el que se evapora hasta sequedad despues que se calcina el residuo. Es imposible dosificar el ácido bórico evaporando hasta sequedad la solucion en que se encuentra porque se volatiliza en parte con los vapores de agua. Tampoco se le puede dosificar precipitándole de sus soluciones por medio de sales metálicas por que todos los boratos son algo solubles.

II. Separacion del ácido bórico de las bases.

Por lo general se dosifica el ácido bórico en estos casos por diferencia aunque casi siempre es posible determinar directamente su peso.

a. **De su combinacion con todas las bases fijas.**

Se reduce á polvo fino la materia analizable y se mezcla intimamente con tres ó cuatro partes de fluoruro cálcico bien puro y finamente pulverizado. Se introduce en un crisol de platino y se le añade suficiente cantidad de acido sulfúrico concentrado para humedecer toda la masa. Se calienta suavemente por bastante tiempo y se calcina despues al calor rojo hasta que no se desprendan vapores ácidos.

El efecto de esta operacion es lanzar de la combinacion el ácido bórico en forma de fluórido bórico originado de la reaccion siguiente $BO_3 + 3FLH = BFl_3 + 3HO$, en el residuo se hallan las bases en estado de sulfatos mezcladas con sulfato cálcico. Se dosifican segun los métodos de análisis que espondremos en el capítulo V. En cuanto al peso del ácido bórico se determina por diferencia.

Es claro que por este método se obtienen buenos resultados pero es indispensable para ello que el compuesto sea anhidro y descomponible por el ácido sulfúrico. Cuando se quieren analizar de este modo compuestos cálcicos es mejor servirse de fluórido hídrico puro que de fluoruro cálcico. El resto de la análisis se hace entonces como hemos dicho arriba.

b. **De su combinacion con los álcalis.**

En los §§ 71 y 73 hemos indicado ya el modo de conducirnos para dosificar las bases en los boratos potásico y amónico. Respecto del borato sódico se puede transformar su base en sulfato del modo siguiente. Se echa en la solucion acuosa de la sal un esceso de ácido sulfúrico puro con el que se evapora en un baloncito

hasta que empiecen á desprenderse vapores de ácido sulfúrico. Se añade á este tiempo una cantidad bastante considerable de alcool absoluto y se tapa el balon abandonándole á sí mismo por 24 horas cuidando de agitarle con frecuencia. Se vierte la mezcla sobre un filtro en el que se lava con alcool el sulfato sódico insoluble en él, hasta que el líquido que sale del filtro no enrojezca el papel azul de tornasol. Se seca despues el precipitado y se calcina segun el § 11. Para que este modo de dosificacion produzca buen resultado se deben observar con el mayor cuidado todas las precauciones indicadas. Da resultados bastante satisfactorios y no los puede dar absolutamente justos porque el sulfato sódico no es del todo insoluble en el alcool cuando este contiene ácido sulfúrico libre.

c. De su combinacion con la barita, la estronciana, la cal y el óxido plumbico.

Se procede absolutamente lo mismo que con el ácido fosfórico (§ 101) y el ácido bórico se dosifica por diferencia.

d. De su combinacion con los óxidos de los metales del quinto y sexto grupo.

Estos metales se precipitan segun las condiciones en que se hallan por el sulfhídrico ó por el sulfhidrato amónico, y se dosifica cada uno de ellos por uno u otro de los métodos indicados antes. El ácido bórico se dosifica por diferencia. Siempre que los metales se han precipitado de una solucion neutra ó ácida por el sulfhídrico se puede dosificar segun I el ácido bórico en el líquido filtrado, despues de lavar de él todo el sulfuro metálico haciendo pasar una corriente de ácido carbónico.

§ 103.

66. Acido oxálico.

1. Dosificacion.

Este ácido se precipita en estado de oxalato cálcico que se destina despues bajo la forma de carbonato cálcico ó bien se determina en peso aprovechando el del *ácido carbónico* que proviene de su descomposicion.

a. Dosificacion del carbonato cálcico.

Lo mejor es precipitar la solucion del ácido oxálico por un exceso de sal cálcica ó por cloruro cálcico al que se añade amoniaco cáustico. El precipitado se trata segun el § 78.

b. Dosificacion del ácido carbónico.

α. El peso de este ácido puede determinarse segun el modo que esplicamos al tratar de la análisis orgánica elemental, ó bien:

β. Mezclando el ácido oxálico con sobróxido manganésico en exceso, y añadiendo despues ácido sulfúrico sobre la mezcla, para lo cual debe preparar de antemano el aparato y disponerlo de modo que el ácido carbónico que se desprende, se desoxide antes de salir de él. Esta reaccion se espresa por la ecuacion siguiente: $C_2O_4H_2 + Mn_2O_3 + SO_3 = Mn_2O_3SO_3 + 2CO_2$; es decir, que se obtienen dos equivalentes de ácido carbónico por cada uno de ácido oxálico. Para evitar equivocaciones remitimos al lector en cuanto á la dosificacion del ácido carbónico al § 105 en donde está la descripcion del aparato de que hablamos y el modo de usar de él: y al § 125 en el que se verá su aplicacion para el ensayo de los manganesos. Añadiremos tambien que para desalojar de esta manera el ácido oxálico hace, es preciso sobresaturarle de amoniaco y espulsar el esceso de amoniaco mas-

gánico puro para cada 9 de ácido oxálico anhidro: siendo mejor que haya un ligero esceso del sobreóxido que no algo menos, porque aquel no perjudica á la operacion. Tampoco es necesario que el sobreóxido mangánico sea perfectamente puro, pues basta únicamente que no contenga carbonatos. Este método es muy exacto cuando el aparato de análisis es bastante ligero para poderse pesar en balanzas delicadas, y es por otra parte de tan fácil ejecucion que se debe aplicar siempre que sea posible.

II. Separacion del ácido oxálico de las bases.

a. Los métodos de dosificacion I, *b*, α y β del ácido oxálico son aplicables á todos los oxalatos; pero segun el método α no es fácil dosificar la base en la mezcla, y segun el β no es cómodo.

b. Hay muchos oxalatos neutros en los que se puede dosificar el ácido oxálico por diferencia: basta para ello calcinarlos; los óxidos de los unos pasan al estado de metal, por ejemplo el oxalato argéntico: los de otros toman la forma de óxido puro, v. g. el oxalato plúmbico; y otros por último pasan al estado de carbonatos como los de los álcalis y tierras alcalinas. Este método es de una utilidad muy especial para la dosificacion de las bases de los oxalatos.

c. El ácido oxálico se puede dosificar segun I, *a* en todas sus sales solubles. Se separan las bases con quien estaba unido, del esceso de sal cálcica empleada, aplicándoles los datos que desenvolveremos en el capítulo quinto.

d. Todos los oxalatos cuyas bases se precipitan por el carbonato potásico y que son insolubles en un esceso de esta sal pueden descomponerse cuando se lo hierve con él, en carbonato de la base y en oxalato potásico.

e. Todas las sales de los grupos cuarto, quinto y sesto, se pueden descomponer por el súlfido hídrico y por el sulfidrato amónico.

§ 104.

7. Fluórido hídrico.

I. Dosificacion.

Este ácido libre en solucion acuosa se dosifica en estado de *fluoruro cálcico*.

Para ello se sobresatura con amoniaco la solucion y se le añade un esceso de cloruro cálcico, con el que se calienta. Se deja sedimentar el precipitado gelatinoso, se separa por filtracion, se lava con agua caliente y despues con ácido acético diluido para separar todo el carbonato cálcico formado por el contacto del aire y precipitado con él. El precipitado se deseca y se calcina en seguida: sus caractéres se han espuesto en el § 67,7. Los resultados son exactos.

II. Separacion del fluor de los metales.

***a.* En los compuestos solubles del fluor.**

Se procede como en I; dosificando las bases en el líquido filtrado despues de separadas del esceso de sal cálcica empleada, aplicando los métodos del capítulo quinto.

***b.* En los compuestos insolubles.**

α. En los anhidros.

Se pulveriza finamente la sustancia y se pesa cierta porcion de ella que se calienta por algun tiempo con ácido sulfúrico concentrado y puro, y despues se calcina hasta que haya desaparecido enteramente de la mezcla dicho ácido. Entonces

se calcula el peso del metal existente en forma de sulfato en el residuo, y por diferencia se hallará el del fluor con quien estaba unido. Cuando los metales que componen el residuo son de tal naturaleza que pierden por la calcinacion el ácido sulfúrico con quien se hallan combinados, ó que este residuo contiene mas de un metal á la vez, es claro que se debe analizar primero antes de poderle aplicar el cálculo que vamos á indicar.

β. En los hidratados.

aa. Se calienta en un tubito un peso de la sustancia que se quiere analizar: el agua que se desprende no enrojece el papel azul de tornasol. Se dosifica primero el agua calcinando la sustancia y despues el fluor y el metal segun II, *b*, *z*.

bb. La pieza de cuarzo da cuando se calienta una agua ácida. Se dosifica primero, tratando la sustancia por el ácido sulfúrico segun II, *b*, *z* por una parte el fluor y el agua, y por otra el metal. En seguida se toma otra porcion de la sustancia que se pesa y se mezcla con un exceso de óxido plúmbico recien calcinado, (como unas 6 partes.) Se mezcla todo bien y se echa en una retortita cerrándola con una capa de óxido plúmbico: se pesa la retorta y se calienta al principio suavemente y despues al calor rojo para sacar de ella todo el agua que se desprende sola y sin fluoruro hídrico, y se dosifica por diferencia. El primer peso nos da á conocer las cantidades reunidas del agua y del fluor; el segundo la del agua; la diferencia entre ambos representa el peso del fluor.

En el cap. V hablaremos de otro modo de dosificar el fluor cuando tratemos de la separacion de este y del ácido silícico.

§ 105.

9 Ácido carbónico.

I. Determinacion.

Cuando está ligado se halla en soluciones acuosas se determina su peso mezclando una cantidad dada de esta solucion con una mezcla líquida de cloruro cálcico y de amoníaco en exceso. Luego que se ha sedimentado el precipitado se le echa en un filtro y se tapa con un cristal ó cañada para impedir el contacto del aire atmosférico. Este precipitado se lava con agua amoniacal, se seca y se calcina al rojo débil. (§ 76.) Cuando la solucion de ácido carbónico contiene cuerpos en suspension, ó sustancias capaces de precipitarse por el amoníaco, se dosifica, segun II *b*, *β aa*, el ácido carbónico que se halla en el precipitado lavado, en cuyo caso no hay necesidad de secarle préviamente.

II. Separacion del ácido carbónico de las bases.

Todos los métodos de que acabamos de hablar se fundan en el desalojamiento del ácido carbónico por otro ácido mas fuerte que él. El mismo ácido carbónico se dosifica siempre por diferencia, ó por el aumento de peso de un cuerpo por el que se le hace atravesar despues de desalojado de la combinacion en que se hallaba empeñado.

a. De su combinacion con las bases que pierden con facilidad todo su ácido carbónico cuando se calcinan.

En este caso se hallan los carbonatos cúprico, plúmbico, cúprico, magnésico, etc.

α. En los compuestos anhidros.

Se calienta al calor rojo la sustancia en un crisol de platino hasta que se va-

rie de peso; por cuyo método es claro que se obtienen resultados tan exactos como pueden desearse.

En caso de tener que calcinar por este medio cuerpos que absorven el oxígeno cuando se calientan en contacto del aire, es preciso calentarlos en un tubo de bola central por el que se hace atravesar una corriente de ácido carbónico seco. Este ácido se dosifica por diferencia.

β. En los compuestos hidratados.

Se debe calentar la materia analizable en un tubo de vidrio cerrado por una estremidad, en el que se introduce un poco de clorato potásico fundido, y que comunique por la otra estremidad con un segundo tubo lleno de cloruro cálcico que va á parar á otro de bolas lleno de potasa cáustica. Como este análisis se conduce enteramente lo mismo que una orgánica elemental (§ 140) no nos estenderemos aquí sobre esta operacion. El clorato potásico sirve para lanzar del aparato todo el ácido carbónico que aun puede contener. No se debe pesar el tubo de cloruro cálcico ni el de potasa cáustica sino un cuarto de hora despues de terminada la operacion para dar tiempo á que el aire atmosférico haya podido reemplazar al oxígeno que llenaba uno y otro. Cuando se trata de análisis en que se requiere la mayor precision es preciso saturar de oxígeno la potasa cáustica (§ 142, *bb*) antes de adaptarla al aparato de análisis. Es claro que la sustancia que se calcina no debe contener materia orgánica.

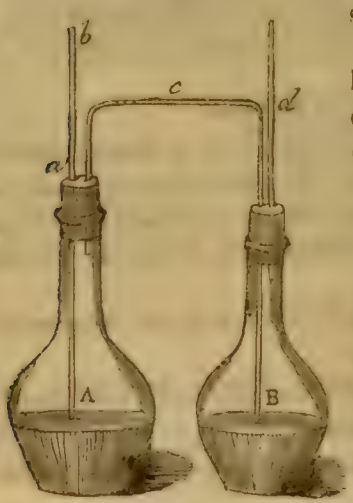
b. **De su combinacion con todas las bases.**

α. Cuando las sales son anhidras se pesa en un crisol de platino la combinacion, á la que se añade su cuádruplo poco mas ó menos de borax fundido, (§ 39,6) y enteramente privado de agua. Se calienta elevando suavemente la temperatura al calor rojo, en el que se conserva la mezcla hasta que entre en fusion tranquila. Despues de fria se pesa, y la diferencia nos dará el peso del ácido carbónico. Los resultados son exactos. (Schaffgotsch.)

β. Cuando los ácidos descomponen con facilidad y enteramente las sales pueden ocurrir dos casos, á saber: que ó bien formen sus bases con el ácido sulfúrico sales solubles, ó bien sales insolubles.

aa. Las bases forman sales solubles en el ácido sulfúrico. Para su análisis se emplea el aparato que representa la fig. 33, tan sencillo que es inútil describirle de nuevo.

Fig. 33.

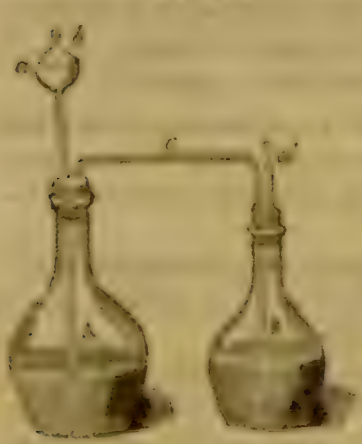


Los baloncitos de que hágamos uso deben ser tales que la balanza pueda soportarlos con comodidad. El tubo *a* está cerrado en *b* con una bola de cera blanda: la otra estremidad está abierta, así como tambien las de los tubos c y *d*. Se llena casi hasta la mitad el balon B de ácido sulfúrico concentrado. Es necesario que los tubos y balones estén tan perfectamente tapados con los corchos que no den paso á la menor burbuja de gas. Se introduce en el balon A la sustancia pesada, y se llena de agua como hasta su tercera parte: se adapta en seguida el tapon que lleva los tubos y se pesa todo el aparato. Por medio de un tubo aspiratorio. (V. la

análisis orgánica) ó de un tapon agujereado que se adapta al tubo se aspiran por el punto *d* algunas burbujas de aire, por cuyo medio resulta en A un lijero vacío que entra á llenar el ácido sulfúrico de B subiendo por el interior del tubo *c*. Si la columna de ácido sulfúrico queda á la misma altura por algun tiempo en el tubo, se puede tener la seguridad de que el aparato tapa herméticamente. En este caso se aspira en *d* mas aire, lo cual obliga á que el ácido sulfúrico llegue hasta el balon A, en donde descompone el carbonato. El ácido carbónico que se desprende sale por *d* despues de haberse secado completamente al atravesar el ácido sulfúrico contenido en el balon B. Luego que cese el desprendimiento del gas se hace pasar á A una nueva porcion de ácido sulfúrico aspirando en *d* nueva cantidad de gas, y se continúa la operacion del mismo modo hasta que se haya descompuesto todo el carbonato, en cuyo caso se aspira con bastante fuerza en *d*, para que entre en A una cantidad de ácido sulfúrico suficiente para calentar fuertemente el líquido. Cuando ya no se desprende en A ni una sola burbuja de gas, se afloja un poco el taponcito de cera *b*, y se aspira en *d* el aire atmosférico hasta que el que atraviesa el aparato no tenga absolutamente sabor de ácido carbónico. Despues de enfriado el aparato se le pesa de nuevo, y la pérdida que se observe es igual al peso del ácido carbónico que contenia la sustancia. Los resultados son sumamente exactos.

bb. Las bases forman sales insolubles con ácido sulfúrico. En este caso no es posible emplear el método *aa*, porque la sal insoluble que se forma, y que pue-

F. 34



de ser por ejemplo sulfato cálcico, impide que se descomponga parte del carbonato. Entonces es necesario modificar el aparato del modo que indica la fig. 34. Las alteraciones que hay que hacer en él, solo se refieren al tubo *a* que debe tener una bola en su estremidad superior y estar adelgazado en punta por la opuesta. Hé aquí el modo de operar. Se pone con agua en A la sustancia pesada: en la bola del tubo *a* se echa ácido nítrico diluido, en cantidad mas que suficiente para descomponer todo el carbonato. La estremidad adelgazada del tubo se tapa con un poquito de cera para impedir que salga el ácido por ella. No hay necesidad de que la punta del tubo *a* entre en el agua del balon A. Se pone el aparato y entonces se baja suavemente el tubo *a* destapado por el corcho hasta que la punta llegue casi á tocar el fondo del balon A: se afloja ligeramente el tapon de cera para que un poco de ácido pueda llegar al carbonato: se vuelve á tapar y se continúa obrando de la misma manera, hasta que toda la sal se haya descompuesto. Se calienta el balon A metiéndolo en agua caliente para desprender el ácido carbónico: y quitando despues el tapon *b* (que se debe volver á poner al tiempo de hacer el peso) se hace atravesar por el aparato una corriente de aire hasta que el que pase no tenga sabor de ácido carbónico. Luego que el aparato se enfria, se pesa para ver lo que ha variado de su peso primitivo.

Fácilmente se comprende que este aparato se puede modificar, sustituyéndolo por ejemplo al balon B, un tubo lleno de cloruro cálcico, etc. etc.

§ 106.

9. Acido silícico.

I. Dosificacion.

Para determinar el peso del ácido silícico siempre se la hace adoptar su modificacion insoluble, evaporando hasta sequedad los líquidos en que se halla disuelto.

Cuando tengamos el ácido silícico libre en una solucion acuosa ó ácida se evapora hasta sequedad, se deseca y calcina el residuo y se pesa en seguida.

II. Separacion del ácido silícico de las bases.

a. En los compuestos solubles en agua.

Se echa en la solucion un esceso de clórido hídrico y se evapora hasta sequedad en baño de maria. Despues se calienta el residuo en baño de arena ó de aire; meneándolo hasta que no se desprenda el menor indicio de humedad. Se pone en digestion con clórido hídrico, se diluye en agua, se calienta suavemente y se filtra. El precipitado de ácido silícico se lava bien con agua caliente, despues se seca y se calcina. V. en el § 67,9 los caractéres de este residuo. Los resultados son exactos.

Las bases que se hallan en el líquido filtrado, en forma de cloruros, se dosifican segun los métodos indicados antes. Si este procedimiento se modifica, no evaporando por ejemplo enteramente hasta sequedad el soluto, se esperimenta una pérdida debida á que parte del ácido silícico queda en disolucion. Lo mismo sucede tambien en el caso de no desecar perfectamente el ácido silícico antes de calcinarle, porque se marcha siempre un poco arrastrado por los vapores acuosos.

b. En los compuestos descomponibles por los ácidos nítrico y clorídrico.

Se pulveriza finamente la sustancia, desecada á 100° y no á una temperatura mas alta; y se pone en seguida en una cápsula de platino ó de porcelana. Se echa encima ácido clorídrico concentrado, ó nítrico cuando la sustancia contiene plata ó plomo.

Se pone todo en digestion á un calor suave hasta que se haya descompuesto enteramente la sustancia y no se sientan crujir granillos duros al revolver la disolucion con una varilla de vidrio redondeada por su estremidad.

No hay que creer que todos los compuestos silícicos se conduzcan de la misma manera cuando se los trata de este modo, porque los unos se hinchan considerablemente formando una especie de jalea, otros abandonan prontamente su ácido silícico en forma de polvo lijero, los hay que se descomponen fácilmente, mientras que en otros es tan difícil la descomposicion que con frecuencia hay necesidad de tenerlos en digestion por mucho tiempo en el ácido caliente.

Luego que se ha terminado la descomposicion se evapora enteramente en baño de maria, hasta que el residuo no contenga humedad: se le pone en digestion con ácido nítrico ó clorídrico, y despues que se hayan disuelto las bases, se termina el tratamiento] segun II, *a*.

c. En los compuestos que no se destruyen por dichos ácidos.

α. Segun la naturaleza de las bases contenidas en las sustancias que hay que analizar, se las desagrega ó bien con el carbonato sódico ó con el hidrato ó el carbonato barítico (§ 20 β) y la solucion nítrica ó clorídrica que se obtiene en seguida, se trata segun II, *b*.

3. Se leviga para reducir á polvo impalpable la sustancia que hay que analizar, se mezcla despues una parte de ella con cinco de fluoruro cálcico puro y en polvo sutil. La mezcla se pone en una cápsula de platino ó en un gran crisol del mismo metal, y se le añade ácido sulfúrico puro y concentrado hasta empastarla fuertemente revolviendola con un alambre de platino para que resulte la mezcla bien homogénea. Se limpia este alambre con un poco de polvo de fluoruro cálcico que se reune tambien en el crisol: se calienta suavemente, con lo que empieza á desprenderse flurído silícico y flurído hídrico, y en seguida se aumenta la temperatura hasta el rojo oscuro, para que se marche todo el ácido sulfúrico de la mezcla, por cuyo medio no queda en el residuo mas que ácido silícico, el cual se pone en digestion por mucho tiempo en clórido hídrico concentrado. La solucion se diluye en agua y se filtra para separar el sulfato cálcico, cuya mayor parte ha quedado sin disolver.

En este líquido se dosifican las bases segun los métodos que se espondrán en el capítulo V. Este procedimiento no es aplicable mas que á la análisis de los compuestos cuyos ácidos se quiere dosificar, y de que ya se han determinado las demás partes constituyentes segun II, *c*, *α*.

Tambien se usa con buen éxito el ácido fluorídrico puro y fumante para descomponer los silicatos insolubles. No nos detendremos en este método de análisis, que no está al alcance de todos, porque exige un aparato destilatorio de platino ó de plomo.

El aparato ideado por M. Brunner profesor de Berna para la descomposicion de los silicatos insolubles, es muy útil y mucho mas económico. Se halla descrito en los *Poggendorff's Annalen*, XLIV, s 131.

Segundo grupo.

Clórido hídrico, bromido hídrico, yódido hídrico, cianido hídrico y sulfido hídrico.

§ 107.

I. Clórido hídrico.

1. Dosificacion.

a. El clórido hídrico se dosifica por lo general en forma de cloruro argéntico; para ello se echa en la solucion acida un esceso de nitrato argentico y se le añade un poco de ácido nítrico. Se agita fuertemente la mezcla para que todas las particulas de precipitado se reunan formando una sola masa, que se lava por decantacion, se seca y se calcina. V. en el § 86 la descripcion de este modo de dosificacion. Se debe tener cuidado de no calentar la solucion antes de añadir la sal argéntica. El cloruro argéntico se separa fácilmente agitando el líquido, hirviendo algunos momentos de quererlo; no cabe espera para que este quede enteramente trasparente; por cuya razon es mucho mas facil dosificar el clórido hídrico con una sal de plata que no las sales de plata por el clórido hídrico.

b. Cuando se quiere dosificar el clórido hídrico en una solucion acuosa en que se halle solo, se puede tambien evaporar cierta porcion de él despues de sobresaturarle con el amoniaco: se deseca en baño de maría el residuo del cloruro amónico y se pesa en seguida. Los resultados obtenidos de este modo son sumamente satisfactorios (esp. núm. 10.)

II. Separacion del cloro de su union con los metales.

a. En los cloruros solubles.

Se procede absolutamente lo mismo que en I, *a*. Se separan en el líquido filtrado los metales que hay que dosificar, del esceso de sal argéntica añadido, aplicando uno de los métodos descritos en el cap. V.

Hay ciertas combinaciones respecto de las cuales es necesario emplear precauciones muy especiales: en este caso se hallan el cloruro estáñico y los cloruros de antimonio. Si se tratase el primero de estos compuestos por el método ordinario se precipitaria estaño argéntico junto con el cloruro argéntico; y el mismo tratamiento aplicado á los segundos nos daria una sal de antimonio polibásica insoluble. Se puede remediar este inconveniente en cuanto á los compuestos de antimonio, añadiendo ácido tártrico á la disolucion. No sucede lo mismo con el cloruro estáñico, pues que es necesario precipitar primero de su solucion el metal por el súlfido hídrico (§ 96) y dosificar el clórido hídrico en el líquido filtrado (§ 133.) El líquido filtrado no se debe calentar, porque se marcharia el clórido hídrico.

b. En los cloruros insolubles.

α. *En los que se disuelven en el ácido nítrico.*

Se disuelve en frio el compuesto en el ácido nítrico y se trata la solucion segun I, *a*.

β. *En los que no se disuelven en el ácido nítrico.*

aa. Por lo general se analizan los cloruros plúmbico y argéntico calentándolos en una corriente de hidrógeno (§ 86 y 87) para transformarlos en metal que queda fijo y en clórido hídrico que se desprende. Entonces el cloro se dosifica por diferencia. Tambien se puede calcinar en un crisol de porcelana el cloruro argéntico con 3 partes de carbonato sódico-potásico hasta que la mezcla entre en fusion ó que por lo menos se haya aglomerado fuertemente. Tratando esta masa por el agua no se ataca la plata metálica, pues solo se disuelve el cloruro alcalino y el esceso de álcali empleado. En esta solucion se dosifica el cloro segun II, *a*.

bb. Se descompone el cloruro mercurioso poniéndole en dijestion con potasa cáustica: el cloro se dosifica en la solucion segun II, *a*. En cuanto al óxido mercurioso que se ha precipitado, se le disuelve en el agua régia y se dosifica segun el § 89.

c. *Los cloruros solubles de los metales de los grupos cuarto, quinto y sesto*, pueden descomponerse por el súlfido hídrico ó por el sulfidrato amónico. Se dosifica el clórido hídrico segun el § 133 en el líquido filtrado. Este método solo se practica rara vez.

d. Hay muchos cloruros, como por ejemplo los de los metales de los dos primeros grupos, en los que se puede dosificar el cloro por diferencia, tratándolos con el ácido sulfúrico, evaporándolos despues, calcinándolos y dosificando la base del cloruro en estado de sulfato. Este método no se puede aplicar á los cloruros argéntico y plúmbico, los cuales se descomponen muy difícilmente por el ácido sulfúrico, ni tampoco á los cloruros mercurioso, mercúrico y estáñico que no son atacados tampoco, ó lo son muy ligeramente, por él.

CONTINUACION.

Dosificacion del cloro libre.

Cuando tengamos que tratar una solucion acuosa de cloro se echa en ella un exceso de amoniaco: con lo que se desprende ázoe y queda cloruro amónico en el líquido, en el que se dosifica segun II, *a*. La fórmula de la reaccion del cloro sobre el amoniaco es la siguiente: $3Cl + 4NH_3 = N + 3\ (NH_4, Cl)$. Para dosificar el cloro gaseoso se le hace pasar por amoniaco diluido y se procede como hemos dicho mas arriba. El aparato fig. 35 es muy á propósito para estas dosificaciones.

Fig. 35.

Fácilmente se comprende su disposicion. El aparato C de donde se desprende el cloro se pone en comunicacion con el tubo *a*, una de cuyas estremidades entra en la redoma que contiene el amoniaco, pero sin llegar á él. El cloro que no es absorvido en A pasa por el tubo *b* al frasco B donde tambien hay amoniaco. Por último si algo de gas deja de ser absorvido en este último, le es enteramente en el tubo *c*, cuyo embudo está tapado con algodon cardado empapado en amoniaco, y la otra estremidad, cortada en pico de flauta, entra ligeramente en el amoniaco de la redoma. En el balon A es necesario poner una cantidad mas que suficiente de amoniaco para absorver todo el cloro que se desprende de C. Terminada la operacion, por el tubo embudado *d* que durante la esperiencia estaba lleno de una solucion de cloruro sódico, se echa otra de bicarbonato potásico, la cual desaloja del aparato todo el cloro que pudiera hallarse todavía en él, porque pierde su ácido carbónico descomponiéndose en el momento que toca el líquido muy ácido contenido en C.

El cloro tambien se puede dosificar segun los procedimientos que describiremos en el § 137 al tratar de la clorometria: á cuyo método de dosificacion deberá darse la preferencia cuando el cloro se halle en un líquido juntamente con clórido hídrico.

§ 108.

2. Brómido hídrico.

I. Dosificacion.

Cuando tengamos en un líquido brómido hídrico libre, se le precipita por medio de una sal de plata, y para dosificar el bromuro argéntico resultante se sigue el mismo procedimiento que para el cloruro (§ 68, 2.) Los resultados son perfectamente exactos.

II. Separacion del bromo, de los metales.

Los bromuros se analizan absolutamente lo mismo que los cloruros correspondientes; de modo que se les pueden aplicar todos los métodos de dosificacion *a*, *b*, *c*, *d*, que se usan respecto de estos. Para descomponer por el ácido sulfúrico los compuestos del bromo (§ 107, II, *d*) se debe emplear un crisol de porcelana, porque si se opera en uno de platino, podria ser atacado por el bromo que se desprende.

Continuacion.

Dosificacion del bromo libre.

Cuando tengamos bromo libre en agua se opera enteramente lo mismo que con la solucion acuosa de cloro (continuacion del § 107). Estando solamente mezclado con agua el bromo, se debe añadir una gran cantidad de esta y no unirle con el amoniaco sino en un gran balon en el que convendrá añadir gota á gota esta base por medio de un tubo de embudo. El azoe que se desprende se hace pasar por otro tubo á una disolucion de amoniaco. Luego que deja de desprenderse gas se reunen los dos líquidos amoniacales y se tratan como hemos dicho mas arriba. Operando asi no hay pérdida posible.

§ 109.

3. Yódido hídrico.

I. Dosificacion.

Siempre que hayamos de tratar una solucion de yódido hídrico, se la precipita con el nitrato argéntico operando despues segun el § 107. Veanse en el § 68, 3, los caracteres del yoduro argéntico. Los resultados son completamente exactos.

Hay otro método de dosificacion que no se usa sino para la separacion del yódico hídrico cuando está unido con el clórido y el brómido hídricos: y consiste en echar en el líquido una solucion de yoduro paladioso hasta que deje de dar precipitado. Se deja en reposo por doce horas, se echa en un filtro pesado de antemano el precipitado negro-pardusco obtenido, y se lava en el mismo con agua caliente. Despues se seca á una temperatura que no esceda de 70° á 80° C. manteniendola constantemente hasta que ya no pierda de peso. Esta desecacion se activa bastante tratando el precipitado bien lavado por alcool para quitarle el agua que retiene, y despues por éter para privarle del alcool. Lo mejor que puede hacerse es desecar en el vacio sobre ácido sulfúrico el precipitado. Los caracteres de este pueden verse en el § 68, 3. Desecandole con lentitud por uno de los métodos indicados se obtienen cantidades sumamente exactas, al paso que si se le seca á una temperatura inmediata á 100° deja percibir olor de yodo, y se pierde algo de este.

II. Separacion del yodo, de los metales.

Todo cuanto hemos dicho relativamente á los bromuros es aplicable á los yoduros. Si se quiere dosificar en forma de yoduro argéntico el yodo de los yoduros alcalinos que contienen álcalis libres, se debe empezar por saturar casi en su totalidad estos con ácido nítrico; echar luego en la solucion un exceso de nitrato argentico, y por último suficiente cantidad de ácido nítrico para acidular fuertemente el líquido. Si creásemos desde luego en la solucion del yoduro un exceso de ácido nítrico, podria separarse yodo libre que no se transformaria en yoduro argéntico enteramente por la sal de plata.

En cuanto á los yoduros insolubles se suele descomponerlos hirviéndolos con potasa, que disuelve en el ácido nítrico diluido; porque en este último caso se separa muy fácilmente para él yodo; esto es aplicable muy especialmente á los yoduros cuproso, plomboso y mercurioso. El yoduro mercúrico se pone en digestion con potasa cáustica hasta que se haya descompuesto completamente en hidrato mercúrico insoluble y en yodo-tuetanato potásico soluble. En esta solucion se echa sulfidrato amónico, despues un exceso de cianuro amónico, y se filtra para obtener el sulfuro mercúrico que se pesa segun el § 83. El yodo se dosifica en el líquido filtrado segun el § 133.

El yodo de los yoduros solubles en agua se puede dosificar en forma de yoduro paladioso.

CONTINUACION.

Dosificacion del yodo libre.

El yodo libre y húmedo, ó en disolucion, no se puede transformar en yoduro antónio aplicando el mismo procedimiento que para el cloro y el bromo, porque entonces se transforma en yodato cálcico que no se descompone por un exceso de amoniaco. En este caso hay que operar del modo siguiente. Se añade una gran cantidad de agua, bien cal el yodo libre ó en disolucion; despues suficiente potasa cáustica para hacer desaparecer el color pardo del yodo; se va echando cuidadosamente ácido nítrico diluido hasta que la solucion esté casi neutra; en seguida un exceso de sal argéntica; y por último bastante ácido nítrico para que la mezcla se presente fuertemente ácida. El precipitado obtenido está formado de cinco partes de yoduro argéntico y una de yodato de la misma base; se le trata absolutamente lo mismo que si se contuviese tan solo yoduro. El yodato pasa al estado de yoduro calcinándole. Este procedimiento de dosificacion da resultados algo inferiores á la que realmente debia ser, porque el yodato argéntico no es enteramente insoluble en el ácido nítrico.

§ 110.

Cianido hídrico.

I. Dosificacion.

El cianido hídrico libre se dosifica en estado de cianuro argéntico mejor que de ningun otro modo. Se le puede dosificar tambien en sus compuestos bajo esta forma, ó bien por medio de sus productos de descomposicion (V. la *Análisis elemental orgánica*). Cuando tengamos que tratar una disolucion de cianido hídrico libre, se diluye en agua; despues se le añade un exceso de nitrato argéntico y se dosifica segun el § 86 el cianuro argéntico obtenido.

II. Separacion del cianógeno, de los metales.

a. En los cianuros metálicos solubles esceptuando el mercúrico. Se echa en el líquido un esceso de sal argéntica, despues ácido nítrico hasta que se presente ácida la solucion y se continúa como en I. Despues de separar el esceso de sal argéntica empleado, se dosifican en el líquido filtrado las bases segun el capítulo V.

b. En los cianuros metálicos insolubles, que se disuelven facilmente en el ácido nítrico diluido. Se ponen en un frasco de tapon esmerilado, en el que se disuelven agitándolos fuertemente con ácido nítrico muy diluido. En esta disolucion se echa un esceso de sal argéntica y se procede como en II, *a*.

c. En todos los cianuros metálicos insolubles. Se calcina hasta el rojo y se dosifica el metal que se halla en el residuo, ó bien directamente ó bien despues de disolverle en el ácido nítrico, y precipitarlo en seguida. El cianógeno contenido en estos cuerpos se dosifica por pérdida ó sino por medio de la análisis orgánica elemental. Hay muchos cianuros metálicos que se pueden descomponer evaporándolos con clórido hídrico igualmente que calcinándolos.

d. En el cianuro mercúrico. Se descompone su solucion acuosa por el súlfido hídrico. El cianógeno se dosifica en otra porcion de la sal, en forma de azoe, y segun el § 147.

III. Análisis de las combinaciones del ferrocianógeno y otras análogas.

a. Compuestos que no tienen alcalis. Se calientan al rojo mas fuerte que sea posible en un crisol de porcelana, añadiendo despues pedacitos de nitro con el que se mantienen fundidos por algun tiempo. Se deja enfriar, se trata el residuo con agua y se separan los óxidos que se hallan en él por los métodos que hemos indicado en el capítulo V. El cianógeno se dosifica segun el capítulo VI, calcinando la combinacion con el óxido cúprico. Si se tratasen de este modo algunos compuestos cianurados que contienen álcalis, detonarian mas ó menos violentamente con el nitrato potásico.

b. Compuestos que contienen alcalis. Se descompone la combinacion evaporándola con el ácido sulfúrico ó con el nítrico fumante, ó con el agua regia, segun que sea mas ó menos facilmente atacable por uno ú otro de estos ácidos. Se evapora todo el ácido libre, se calcina y se continúa como en *a*.

Hay algunos compuestos de cianógeno que no se descomponen enteramente con los mencionados ácidos; tal es, por ejemplo, el ciano-cobaltato potásico. En este caso hay que calcinarlos por mucho tiempo en contacto del aire, ó con óxido cúprico que de hecho los descompone.

c. Los compuestos del *ferro-cianógeno* que contienen un metal volátil, como el mercurio, se analizan de otro modo, porque se volatilizaria el metal si se calcinasen. Debe por lo tanto disolverse una porcion en el clórido hídrico ó en la potasa cáustica, segun las circunstancias, y precipitar el metal volátil por medio del súlfido hídrico.

§ 111.

5. Súlfido hídrico.

I. Dosificacion.

El súlfido hídrico libre se dosifica en estado de *súlfido arsenioso*. Tambien se

puede dosificar en la misma forma el azufre de los sulfuros metálicos: sin embargo es mejor pesarle bajo la de *sulfato barítico*.

a. Cuando tengamos el súlfido hídrico en disolucion acuosa, se introduce este líquido en un frasco con tapon esmerilado y se añade un esceso de un soluto de ácido arsenioso puro en clórido hídrico. Se deja sedimentar, y se echa sobre un filtro pesado de antemano, en el que se lava bien con agua fria el precipitado que se deseca despues á 100.° y se pesa. Sus caracteres se hallarán en el § 66.

Al tratar mas adelante de la análisis de las aguas minerales indicaremos el modo de conducirnos para analizar cantidades mayores de agua cargada de súlfido hídrico.

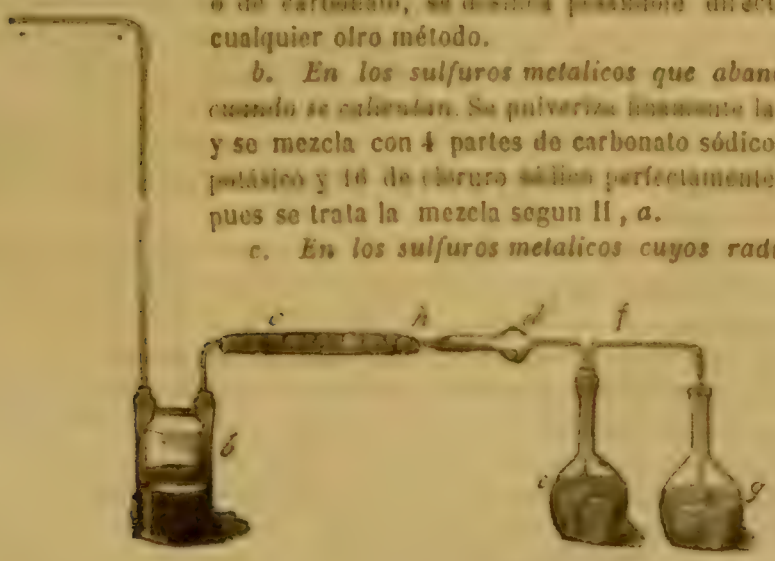
b. Si el súlfido hídrico está en forma gaseosa se le debe hacer pasar por una disolucion de ácido arsenioso en la potasa. Terminada la operacion, se echa en el líquido clórido hídrico en suficiente cantidad para acidularle: se deja sedimentar, y se trata el precipitado de súlfido arsenioso segun I, *a*. Para producir y absorver el gas se emplea el aparato que se ha descrito á continuacion del § 107 (fig. 33) y se hace desprender el gas que queda en él del modo espresado en el mismo párrafo, con la diferencia de que se debe calentar ligeramente la retorta antes de añadir la solucion del bicarbonato alcalino.

II. Separacion del azufre, de los metales.

1. Métodos por la vía seca.

a. En todos los sulfuros que no abandonan su azufre cuando se calientan. Se pulveriza la sustancia y se mezcla una parte de polvo con 3 de carbonato sódico anhidro y 3 de nitrato potásico, valiéndose al efecto de una varilla de vidrio redondeada por su estremidad y que se limpia despues con carbonato sódico. Se pone la mezcla en un crisol de porcelana y se calienta suavemente hasta que entre en fusion, á cuya temperatura se mantiene por algun tiempo; despues se deja enfriar, se calienta el residuo con agua, se filtra, y con arreglo al § 100 se dosifica en el líquido filtrado el azufre que se halla en estado de sulfato alcalino. El residuo formado, segun las circunstancias, de metal, de óxido ó de carbonato, se disuelve poniéndole directamente ó por cualquier otro método.

Fig. 36.



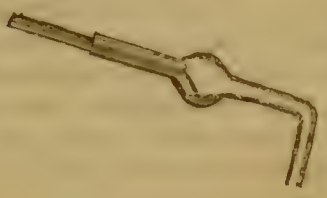
b. En los sulfuros metálicos que abandonan azufre cuando se calientan. Se pulveriza íntimamente la combinacion y se mezcla con 4 partes de carbonato sódico, 8 de nitrato potásico y 16 de cloruro sódico perfectamente seco: y despues se trata la mezcla segun II, *a*.

c. En los sulfuros metálicos cuyos radicales forman compuestos fijos con el cloro. Para esta operacion se usa el aparato figura 36.

en el que se han suprimido la lámpara y el balon que son los mismos de la fig. 35, pág. 157.

C. es un balon del que se desprende cloro gaseoso: *b* contiene ácido sulfúrico concentrado; *c* cloruro cálcico, destinado como el ácido de *b* á secar el gas: *d'* es un tubo de bola central encorvado en ángulo recto, una de cuyas estremidades entra en el agua de la redoma *e* que debe estar llena de ella hasta las tres cuartas partes: *f* es otro tubo que conduce el esceso de cloro á la vasija *g* donde es absorvido por una lechada de cal ó por potasa cáustica. Todo el aparato debe estar cerrado herméticamente: y cuando ya está en disposicion de poder funcionar se

Fig. 37.



pesa la sustancia analizable en un tubo de vidrio fundido por una estremidad, por medio del cual se la puede hacer llegar directamente á la bola *d'* sin manchar el resto del tubo. (V. la fig. 37.)

Se une entonces *d'* con *e* y con *b*, se establece una corriente lenta y uniforme de cloro por el aparato, y cuando todo él está lleno de este gas, lo que se conoce en que la parte vacía de *e* presenta color amarillo verdoso, se calienta muy suavemente la bola *d'*. Entonces se descompone el compuesto sulfurado, transformándose su metal en cloruro y su azufre en clórido sulfuroso que pasa á la redoma *e*. En el momento que este cuerpo toca al agua, se descompone en clórido hídrico y ácido hipo-sulfuroso dejando sedimentar azufre libre. El ácido hipo-sulfuroso se descompone á su vez en azufre y ácido sulfuroso que bajo la influencia del cloro se transforma en ácido sulfúrico en la redoma *e*. De modo que el producto final de este tratamiento es ácido sulfúrico y una cantidad variable de azufre libre. Se da por terminada la operacion cuando ya no se desprende nada de la bola *d'*. Entonces se la calienta de atrás á adelante para que pasen á la redoma *e* todas las sustancias volátiles que hayan quedado tanto en ella como en el tubo. Se deja enfriar el aparato por algunos instantes, se corta despues el tubo por mas abajo de su encorvadura y se echa la parte cortada en la redoma *e* que se calienta con suavidad para desalojar el cloro que contiene. Se la deja en reposo hasta que el azufre que al principio parecia líquido se endurezca, se echa despues en un filtro pesado de antemano en el que se lava, se seca, y se pesa juntamente con él. Las aguas de lacion se reunen al líquido filtrado, en el cual se dosifica el ácido sulfúrico segun el § 100.

Basta sumar el peso del azufre obtenido directamente con el del dosificado en estado de sulfato barítico para saber la cantidad de este metaloide contenida en la sustancia analizada.

El cloruro que queda en la bola se pesa en estado de tal, que es lo que se hace por ejemplo, con los cloruros argéntico ó plúmbico; ó bien se le disuelve, como se practica con el de cobre que entonces es una mezcla de cloruros cuproso y cúprico, empleando al efecto un disolvente apropiado v. g. el agua, el agua régia ú otro cualquiera. En esta disolucion se dosifica el metal por uno de los métodos indicados arriba. Despues de pesar la bola con los cloruros argéntico ó plúmbico se debe desocupar para pesarla sola. Para desprender el primero se procederá del modo indi-

cado en el § 86; pero para el segundo (el plúmbico) es necesario fundirle en ella con un poco de poli-sulfuro potásico, y sacar este producto valiéndose del agua.

El método es tan complicado que generalmente no se usa sino la análisis de los sulfuros metálicos simples; pero es indispensable para la de muchos sulfuros compuestos.

2. Métodos por la via humeda.

a. En todos los sulfuros metálicos sólidos, esceptuando los de plomo, bario, estroncio y calcio. En el § 87, 3, hemos dicho el modo de analizar el sulfuro plúmbico: los demas sulfuros de esta categoría se pueden descomponer de la misma manera, pero es mas conveniente tratarlos por la via seca.

Respecto de los sulfuros á que se refiere este artículo se pulverizan finamente; se pesa un poco de polvo en un tubito de vidrio cerrado por una estremidad y que en seguida se echa en un frasco con tapon esmerilado que contenga ácido nítrico rojo, fumante y perfectamente exento de ácido sulfúrico, en cantidad mas que suficiente para descomponer todo el sulfuro. El frasco debe ser de vidrio fuerte, y taparle inmediatamente que se haya echado en él el sulfuro. Al principio la acción es muy violenta: luego que se ha moderado algo, se agita el frasco de cuando en cuando hasta que no se desprenda el menor vestigio de gas por la agitacion. Entonces se condensan los vapores que en un principio llenaban el frasco, se quita el tapon volviéndole á cerrar, pero interponiendo entre él y el cuello un palillo de vidrio para que tape imperfectamente, y despues se calienta suavemente el frasco.

α. Todo el azufre se ha oxidado, el líquido está perfectamente claro.

Se diluye en gran cantidad de agua y se precipita el ácido sulfúrico segun el § 100, teniendo cuidado de hervir con la posible rapidez el precipitado con agua caliente. Las bases estarán en el líquido filtrado con el esceso de sal barítica empleado, del que se las separa por uno de los métodos indicados en el capítulo V.

β. La solucion contiene azufre sin disolver.

αα. No hay en ella bismuto. Se le añade un pequeño peso de clorato potásico y se deja en digestion hasta que todo el azufre se haya disuelto. La solucion se trata segun II, 2, *a*, *α*.

ββ. Contiene bismuto. Se diluye en agua, se echa en un filtro pesado de antemano, el cual retiene el azufre que se haya sobre el cual medio sólido disuelto, y despues se secan juntos y se pesan. En el líquido filtrado se halla el bismuto segun el § 91, 1, *a*. El líquido separado del sulfuro bismútico se trata con clorato de potasio y se dosifica el azufre segun II, 2, *a*, *ε*. Despues se agrega el peso del azufre obtenido directamente al doble de sulfato barítico.

b. En los sulfuros solubles de los metales alcalinos y térreos. Se analizan segun el § 132, los sulfuros que contienen un hipo-sulfito ó un sulfato.

α. **Los sulfuros no contienen un esceso de azufre.**

αα. Se descomponen por el ácido clorhídrico, y el gas que se desprende se dirije á una solucion de ácido crómico en el ácido clorhídrico sobresaturada de amoniaco: el resto de la operacion se continúa como en I, 5. La base queda en la retorta en estado de cloruro. Para desalojar todo el gas del aparato y con objeto de que no se altere el cloruro que queda en la retorta, se hace pasar por él una solucion de carbonato amónico y no de bicarbonato potásico.

ββ. Se echa en el líquido un esceso de solucion de ácido crómico en el ácido clor-

rido hídrico, sobresaturada de amoniaco; se añade clórido hídrico y se continúa como en I, *b*. La base se separa del esceso de ácido arsenioso empleado, por uno de los métodos espuestos en el quinto capítulo.

β. Los sulfuros contienen un esceso de azufre:

Se procede como en II, 2, *b* *α*, *aa*; sin mas variacion que la de recojer sobre un filtro pesado de antemano el azufre libre que quedó en la retorta, el cual despues de lavado y desecado se pesa, para añadir su peso al del azufre contenido en el súlfido arsenioso formado.

Tercer grupo.

Ácidos nítrico y clórico.

§ 112.

1. Acido nitrico.

I. Dosificacion.

Cuando tengamos el ácido nítrico libre en disolucion, se dosifica disolviendo en él un peso dado de barita, ó bien por deduccion por la cantidad de ácido carbónico que este líquido desprenda de una solucion de bicarbonato sódico.

a. Se echa en el líquido agua de barita hasta que se vuelva alcalina, despues se evapora lentamente al aire casi hasta la sequedad; se diluye en agua el residuo, se filtra esta solucion y se lava bien lo que queda en el filtro, que es carbonato barítico formado por la combinacion del ácido carbónico del aire con el esceso de barita empleado. Se reunen las aguas de locion al líquido filtrado, y con arreglo al § 74, se determina la cantidad de barita que contiene. Cada equivalente de ácido nítrico corresponde á otro de barita. Este método es muy exacto si se conduce bien: es preciso tener cuidado de no echar demasiada agua de barita en esta solucion, y no filtrar el líquido evaporado hasta que enteramente haya desaparecido su alcalinidad.

b. Se pesa en el baloncito *a* (fig. 33) una parte de la solucion que hay que analizar: por separado se llena un tubito de vidrio cerrado por una de sus estremidades de bicarbonato sódico ó potásico en cantidad mas que suficiente para neutralizar todo el ácido. Esta sal puede contener cloruro, sulfato, etc., pero no debe tener el menor indicio de carbonato simple. Se ata al tubo un hilo que se fija entre el tapon y el cuello del balon, de modo que se pueda sostener el tubo constantemente mas arriba del ácido. Se dispone el resto del aparato como se ha dicho en el § 105 y se pesa. Quitando entonces el tapon del balon A, que se vuelve á tapar inmediatamente, se deja caer en él el tubo con su hilo. Al momento empieza un vivo desprendimiento de gas ácido carbónico que despues se regulariza, haciéndose cada vez mas lento y que por último cesa enteramente. Es necesario entonces sumerjir el balon A en agua calentada de 50 á 55° C: es decir, lo bastante para meter en ella la mano sin quemarse. Entonces empieza un nuevo desprendimiento de ácido carbónico que no tarda en cesar. Se levanta un poco el tapon de cera *b* del tubo *a*, se saca el baloncito del baño de agua y se hace que entre en el aparato una corriente de aire aspirando en *d*, hasta que no quede en él nada de ácido carbónico. Despues de frio se repesa el aparato y la pérdida indica la cantidad de ácido carbónico desalojada. Se obtienen dos equivalentes de ácido carbónico para cada uno de ácido nítrico, segun lo indica esta ecuacion: $NaO, 2CO_2 + NO_5 = NaO . NO_5 + 2CO_2$. Los resultados son sumamente satisfactorios como se pue-

de comprobar leyendo la obra titulada: *Neue Verfahrungsarten zur Prüfung der Potasche und soda, der Aetzlaugen, der Säuren und des Braunsteins auf Gehalt und Handelswerth* von Dr. R. Fresenius und Dr. H. Will Heidelberg, 1843. Es claro que este método de análisis es aplicable á la destilacion de todos los ácidos y que en el caso actual no tiene valor alguno sino cuando el ácido nítrico está solo en disolucion: y si hemos descrito este método de destilacion y aplicable á todos los ácidos en general, respecto del nítrico, es por la utilidad especial que presta aquí, toda vez que carecemos de métodos sencillos y fáciles para dosar este con exactitud.

II. Separaciones del ácido nítrico de las bases.

Entre los diferentes métodos que vamos á estudiar, a y b son los mejores: c y d y e son tan complicados que ordinariamente dan pocos buenos cuando se combinan con el mayor cuidado.

a. En todas las sales anhidras.

β. Se descompone la base bajo examen por procedimientos análogos mas arriba y el ácido por pérdida.

γ. Se mezcla íntimamente una parte de la combinacion pulverizada con dos ó tres de borax fundido y perfectamente anhidro; se introduce la mezcla en un crisol de porcelana y se pesa. Se calienta, elevando la temperatura con la mayor suavidad hasta que la masa entre en fusion tranquila; se deja enfriar y se pesa. La pérdida de peso es igual á la cantidad de ácido nítrico contenido en la sustancia. Las reacciones son sencillas. Este procedimiento es aplicable al nitrato amónico (*Schaffgotsch, Poggendorf Annal Bd.*, LVII, s. 290.)

b. En las sales hidratadas,

Se hacen dos porciones de la sal; en la una se dosa el agua como en II, a, β, y en la otra el agua y el ácido por medio del procedimiento de análisis elemental orgánico (§ 144); en el que se mide el volúmen del azoe producido. Cuando no se tiene á mano fácilmente aparato para recoger este gas, es necesario limitarse á pesar la base y el agua en la combustion, cuyo ácido nítrico se dosa por diferencia. Para cambiar el aire del tubo de combustion se precisa sustituir al bicarbonato sódico prescrito en el § 144 el armento y cloruro calentado de modo que experimente un principio de descomposicion, siempre que se trata de dosificar á la vez el agua y el azoe de una combinacion.

c. En las sales solubles cuyas bases son precipitables totalmente por la baryta ó el sulfuro baritico. Se echa en el líquido una solucion de baryta ó de sulfuro baritico hasta que esté alcalino. En el precipitado producido se dosifica la base por uno de los métodos indicados antes, y se evapora hasta sequedad el líquido filtrado. El residuo de la evaporacion se trata con agua, y la solucion con nitrato baritico que no debe estar alcalino segun I, *a*.

Si la precipitacion se ha verificado por medio del sulfuro baritico, el cual se transforma en sulfato y en hiposulfito baritico insoluble cuando se evapora en contacto del aire, se acaba de disolver el residuo de la evaporacion, segun II, *d*.

d. En las sales básicas, neutras y ácidas. Se echa en la solucion un ligero exceso de ácido sulfúrico, y despues, se añade á la sal antigua y ácida, se añade alcool para precipitar mas completamente los sulfatos de estas dos bases. Se va echando gota á gota agua de baryta en el líquido filtrado, hasta po-

nerlo ligeramente alcalino; y sin filtrarle de nuevo se evapora hasta sequedad en baño de agua.

El residuo seco se calienta con agua, la cual no debe adquirir propiedades alcalinas: se filtra, se lava lo que queda en el filtro con agua hirviendo hasta que las aguas de lacion no se enturbien con el ácido sulfúrico: y la solucion de nitrato barítico obtenida de este modo se trata segun I, *a*.

e. *En las sales solubles del quinto y sesto grupo*. Se diluye la solucion en gran cantidad de agua, se introduce en un frasco de tapon esmerilado y se añade un pequeñísimo esceso de una disolucion bien cargada de súlfido hídrico. Para mejor operar conviene añadir esta disolucion en porciones pequeñas agitando fuertemente el frasco despues de cada adicion, por cuyo medio se consigue fácilmente llegar al punto de saturacion. Se deja sedimentar en seguida, se filtra, y el líquido filtrado se trata segun II, *d*. El sulfuro barítico que se forma cuando se satura el líquido filtrado con agua de barita, se transforma por su evaporacion en contacto de aire en sulfato é hiposulfito baríticos insolubles.

f. *En los nitratos insolubles de ciertos óxidos metálicos*. Se podrian descomponer poniéndolos en digestion con una solucion de súlfido hídrico ó de sulfuro barítico: pero es mucho mejor analizarlos segun II, *a* ó *b*.

§ 113.

2. Acido clórico.

I. Dosificacion

Para dosificar el ácido clórico se transforma en clórido hídrico, ó se ejecuta por diferencia, ó midiendo el volúmen de oxígeno que produce cuando se descompone.

La dosificacion de este ácido en una solucion acuosa es fácil. No hay mas que añadirle ácido sulfuroso líquido hasta que conserve el olor de este aun cuando se agite fuertemente. Se abandona la mezcla á sí misma por bastante tiempo en un frasco tapado: se le añade despues una disolucion diluida de bicromato potásico hasta hacer desaparecer totalmente el olor del ácido sulfuroso; y en seguida se echa ácido nítrico y un esceso de nitrato argéntico, continuando luego el tratamiento segun el § 107. El ácido clórico se dosificará por el cloruro argéntico que haya resultado.

II. Separacion del ácido clórico de las bases.

Se introduce la sal en un crisol tapado y se espone á un calor graduado que se aumenta hasta el rojo vivísimo, á cuya temperatura se le deja hasta que su peso no varíe. En el residuo se hallará un cloruro, si, por ejemplo, se han calcinado cloratos alcalinos, plúmbico ó argéntico: ó un óxido, cuando se ha tratado el clorato alumínico, etc. El ácido clórico se dosifica por diferencia.

Cuando las sales contienen agua se debe efectuar la calcinacion en una retortita á la que se adapta un tubo lleno de cloruro cálcico para desecar los gases que se desprendan.

La pérdida total que haya esperimentado el aparato corresponderá al peso del oxígeno desprendido. Es evidente que para comprobar la exactitud de la análisis, es preciso, siempre que sea posible, recojer el oxígeno sobre mercurio y medir su volúmen.

CAPÍTULO V.

Separacion de los cuerpos.

§ 114.

En el capítulo cuarto hemos estudiado los métodos de analizar los compuestos formados únicamente de un ácido y de una base: estudio que es, por decirlo así, la introduccion del tratado de la separacion ó mas bien de los medios de determinar el peso de cada una de las partes constituyentes de un compuesto formado de muchas bases y muchos ácidos, y del que nos vamos á ocupar en el V.

Este objeto podemos conseguirle: a, *por análisis directa*; b, *por análisis indirecta*. En la primera se aislan realmente unos de otros los ácidos y las bases: así, por ejemplo, separaremos la potasa de la sosa por medio del cloruro platínico; el cobre del bismuto, por el cianuro potásico; el arsénico del hierro, por el sulfido hídrico; el yodo del cloro, por el nitrato paládico; el ácido sulfúrico del fosfórico, por la baryta; el carbon del nitro, por el agua, etc. Por donde se ve que es necesario operar de manera que uno de los dos cuerpos que hay que aislar se disuelva necesariamente en las circunstancias en que el otro permanezca insoluble. Este modo de analizar es el que mas se usa y con razon.

Por el contrario en el análisis indirecta hemos hecho cuanto no se efectúa una verdadera separacion de las partes constitutivas de los cuerpos, y hay necesidad de producir combinaciones mediante las cuales se pueda determinar por el cálculo el peso relativo de las partes constituyentes de un cuerpo. De este modo es como podemos v. g. dosificar la potasa con la sosa en los compuestos de estos álcalis transformándolos en sulfatos para pesarlos y dosificar su ácido sulfúrico (§ 115.) Así tambien es como analizaremos una mezcla de los cuidos ferroso y férrico, pesando la cantidad de oro reducido por el protocloruro cuando se echan en una solucion de cloruro áurico, etc.

El análisis indirecta se puede aplicar á la mayor parte de los casos que se nos presentan; pero verdaderamente no es útil sino en aquellos en que carecemos de métodos positivos de separacion. Como todos los casos especiales en que es preferible la análisis indirecta á la directa pueden preverse, sólo nos ocuparemos aquí de los que mas comunmente ocurren en la práctica. En la segunda subdivision de este capítulo, titulada *Cálculo de los análisis*, se hallará todo lo relativo al cálculo de las análisis indirectas en general. Por lo demas se encontrarán á continuacion de cada una cuantas ideas especiales puedan conducir á su mayor esclarecimiento; siempre que los errores inevitables para que se comprenda fácilmente la práctica de la operacion.

Dos fines diferentes hemos procurado llenar completamente en este capítulo: el primero es facilitar al práctico una guia infalible, y el segundo darle al mismo tiempo una idea general clara y precisa del procedimiento analítico que debe seguir y de todos los trabajos que se refieren al mismo. Por esta razon hemos conservado nuestra antigua division en grupos tan bien deslindados como nos ha sido posible, y subdivididos, siguiendo un orden tan sistemático como el que mas, en primer lugar de la separacion de todos los cuerpos pertenecientes al mismo grupo de los de los grupos anteriores; despues de la separacion de algunos cuerpos, de todos estos, ó solamente de algunos de los de los grupos precedentes: y por ul-

timo de la separacion recíproca de todos los cuerpos que componen cada uno de estos grupos.

Es claro que los métodos analíticos empleados para separar todos los cuerpos de un mismo grupo de los de otro, son igualmente aplicables á la separacion de un solo cuerpo de otro ú otros muchos pertenecientes á distinto grupo. Cuando describimos métodos especiales de dosificacion, no se entienda que se deban preferir siempre á los mas generales: el operador es quien con sagacidad debe decidir cual de estos métodos es el mas conveniente en las circunstancias en que se halle colocado.

Los métodos generales de análisis que hemos indicado para separar todos los cuerpos de un grupo de los de otro, han merecido nuestra eleccion, por parecernos mas apropiados al objeto á que los destinamos. Lejos de nosotros, sin embargo, la pretension de que no sea posible apartarse de ellos en ciertos casos: pues creemos que se podrán hallar otros que en circunstancias dadas sean tan buenos y acaso preferibles á los que hemos propuesto. Tambien en este punto nos remitimos á la destreza particular del analizador.

Por lo general hemos admitido respecto de las bases y de los ácidos el principio de tenerlos libres ó en estado de sal soluble en agua: y siempre que hemos creido deber apartarnos de él, lo hemos advertido de un modo especial.

En el conjunto de métodos usados para las separaciones generales ó especiales hemos elegido aquellos cuya exactitud está demostrada por la esperiencia. Siempre que dos métodos son igualmente á propósito para el objeto con que se han ideado hemos espuesto uno y otro, ó solo el mas sencillo.

Hemos omitido de estudio todos los métodos de dosificacion calificados de falsos tanto por otros analizadores como por nosotros mismos.

Siempre que nos ha sido posible hemos indicado los casos en que era preferible un método dado respecto de los demás.

En cuantas ocasiones se pueden aplicar con éxito los métodos de separacion mencionados en el cuarto capítulo, nos abstendremos de tratarlos de un modo especial.

A continuacion de muchos artículos, y siempre que lo hemos creido conveniente, hemos espuesto los procedimientos mas fáciles de análisis de las diversas sustancias que allí se tratan y que frecuentemente se encuentran en las artes ó en la vida doméstica, como por ejemplo, la potasa, la sosa, el sobreóxido mangánico, el hipoclorito cálcico, etc. Hemos preferido colocar estos métodos analíticos á continuacion de los procedimientos químicamente exactos de análisis de las diferentes sustancias en cuestion con la mira de dar mas unidad al conjunto; lo que no hubiéramos conseguido si hubiéramos colocado todos estos procedimientos prácticos en un capítulo especial.

I. Separacion de las bases entre sí

Primer grupo.

Óxidos potásico, sódico y amónico.

§ 115.

1.. Separacion de la sosa de la potasa.

Entre todos los métodos usados para la separacion real de estos dos álcalis, no

hay mas que uno que dé resultados exactos: y esta fundado en que el cloro platinato potásico es insoluble en el alcool al paso que el cloro platinato sódico se disuelve en él. Ademas de este procedimiento de análisis directa hay tambien otro de análisis indirecta que da igualmente buenos resultados.

a. Análisis directa con el cloruro platínico.

Para el buen éxito de este método es indispensable que los dos álcalis estén en estado de cloruros: basta en general para hacerles tomar esta forma evaporar la solucion de sus compuestos con un exceso de ácido hídrico: pero si estos contienen ácido fosfórico, sulfúrico ó bórico, no es suficiente esto. En los §§ 100, 101 y 102, se hallarán diversos métodos mediante los cuales se pueden separar estos álcalis de los ácidos en cuestion y transformarlos en cloruros.

Se pesan juntos los cloruros potásico y sódico (§ 71 y 72) despues se disuelven en una pequeñísima cantidad de agua y se añade un exceso de una solucion de cloruro platínico. Se evapora la mezcla en baño de maría casi hasta sequedad, y sobre el residuo sólido (á 70° á 80° cent. A cabo de algunas horas se echa sobre un filtro el cloro-platinato insoluble, § 71. Cuando el líquido que filtra tiene un fuerte color amarillo intenso se puede estar seguro de que se ha empleado la cantidad suficiente de cloruro platínico. Por lo general se halla la sosa restando del peso total de los cloruros potásico y sódico reunidos el de la potasa estraida *directamente* del cloro-platinato potásico. Cuando se quiere conocer directamente el peso de la sosa, se debe tratar el líquido filtrado con arreglo al § 125.

b. Análisis indirecta.

Se transforma la mezcla de los dos álcalis en sulfatos neutros (§ 71 y 72), se pesan bajo esta forma, se determina la cantidad de ácido sulfúrico que contienen (§ 109), y con estos datos se calcula por proporcion la de cada una de estas dos bases contiene la mezcla. (V. el cálculo de los análisis.)

b. El ácido carbónico de los álcalis potasico y sódico.

Para separar el amoniaco de los álcalis fijos hay muchos métodos especiales con relacion á los diversos casos, los cuales vamos á examinar.

a. Las sales de los álcalis que se quieren separar contienen un ácido volátil el mismo para todas, y descomponible á una temperatura inferior á 100° C. sus partes constituyentes.

Ejemplo: los carbonatos. Se pesa la mezcla en un crisol de platino que se calienta suavemente al principio, y despues por bastante tiempo al rojo débil: se deja enfriar y se pesa. La diferencia de peso es igual á la cantidad de sal amoniaca que existia en la mezcla.

Si el amoniaco se halla en estado de sulfato, se debe calentar con mucha lentitud para evitar las pérdidas consiguientes á la descomposicion del sulfato amónico. Como en este mismo caso, pero mas aun, sales sulfatos de la sal amoniaco permanecen unidos con los sulfatos de los álcalis fijos, es necesario antes de pesarlos calcinarlos al calor rojo en una atmósfera de carbonato amónico para reducirlos al estado de sulfatos neutros § 71 y 72.

El método tan sencillo que acabamos de exponer es aplicable tambien á los casos en que el amoniaco está combinado con otro ácido diverso del que forma los

álcalis fijos. En tal caso se puede separar perfectamente el cloruro ó el carbonato amónico de los sulfatos de los álcalis fijos.

b. Las sales que se quieren separar no tienen una ú otra de las condiciones enumeradas en a.

Cuando no es posible modificar la naturaleza de la mezcla de modo que se le pueda aplicar el método *a*, es necesario dosificar el amoniaco y los álcalis fijos en distintas porciones de la mezcla analizable. La que se destine á dosificar los óxidos potásico y sódico, deberá calcinarse hasta desprender todo el amoniaco; despues se trata el residuo segun el § 115, 1. En la otra se dosifica el amoniaco segun el § 73, 2, *β*.

c. La sustancia no contiene mas que amoniaco y sosa.

Se efectuará su separacion como la de la potasa de la sosa, § 115, 1, *a*.

Segundo grupo.

Óxido barítico, estróncico, calcico y magnésico.

I. Separacion de los óxidos del segundo grupo de los del primero.

§ 116.

Es imposible separar todas las tierras alcalinas de los álcalis con *un solo* precipitado: son necesarios dos. Comprendemos aquí bajo el nombre de álcalis la potasa y la sosa. Si la mezcla contuviese amoniaco, habrá que desalojarle primero calcinándola como hemos dicho en el § 115.

a. Se deben separar todas las tierras alcalinas de la sosa y de la potasa.

Se echa cloruro amónico en la solucion, y despues un esceso de carbonato amónico adicionado con amoniaco cáustico: se calienta suavemente y se filtra (§§ 74, 75 y 76.)

El precipitado contiene *barita, estronciana y cal* carbonatadas. Se evapora hasta sequedad el líquido filtrado, como tambien las aguas de locion y se calcina al calor rojo el residuo para privarle de las sales amoniacales. El producto de la calcinacion se trata con agua. Queda entonces casi siempre un poco de magnesia sin disolver: no se filtra, y se añade á la solucion un esceso de agua de barita. Se hierve y se filtra bien caliente.

El precipitado que se forma entonces es *hidrato magnésico*, el cual se dosifica segun el § 77, 1, *b*. El líquido contiene *la potasa*, *la sosa* y el esceso de barita empleado. Se precipita esta última con una mezcla de carbonato amónico y de amoniaco cáustico; se filtra, se evapora y se transforman los álcalis en cloruros, si es necesario, evaporando por segunda vez hasta sequedad el líquido con clórido hídrico, y despues se pesan bajo esta forma (§§ 71 y 72.)

La esperiencia núm. 64 ha demostrado que este método de separar la magnesia de los álcalis da resultados exactísimos.

b. Hay que separar algunas tierras alcalinas de los óxidos potásico y sódico.

1. La barita, de la potasa y la sosa.

Se precipita la barita con el ácido sulfúrico diluido (§ 74, 1, *a*); se evapora hasta sequedad el líquido filtrado cuyo residuo se calcina al calor rojo con carbonato amónico (§ 71, 1 y § 72, 1). Es necesario añadir bastante ácido sulfúrico para transformar en sulfato no solo toda la barita, sino todos los álcalis).

Este método da resultados tan exactos que se debe preferir al *a* siempre que

solo se ocurra separar la barita de uno de los dos álcalis fijos. Cuando la mezcla contenga estos dos, es mejor aplicar el otro método, porque nos da los dos álcalis en estado de cloruros.

2. La estroncíana, de la cal y la sosa.

La estroncíana se separa de los álcalis por medio del ácido sulfúrico, como la barita; sin embargo es mejor, siempre que sea posible, precipitarla segun *a* que no en estado de sulfato estróncico, § 75.

3. La cal, de la potasa y la sosa.

Se precipita la cal por medio del oxalato amónico (§ 79, 2, *b*, *a*) se filtra el líquido, se evapora hasta sequedad y se dosifican los álcalis en el residuo despues de calcinarle. Los resultados son aun mas exactos que segun *a*.

4. La magnesia, de la potasa y la sosa.

Para que estas bases puedan separarse es necesario que estén en forma de cloruros. Se pone en su solucion concentrada un exceso de óxido mercúrico finamente pulverizado, se evapora, se calcina y se separa con agua caliente la magnesia que se forma, mientras los cloruros alcalinos quedan intactos. (§ 77, 8, *b*). (*Berzelius*). Los resultados son sumamente exactos.

II. Separacion de los óxidos del segundo grupo entre sí.

§ 117.

1. La barita, de la estroncíana.

Se reduce la solucion al estado neutro o ligeramente ácido y se echa en ella un exceso de *fluorhidrato silícico*. Se deja en reposo por doce horas, se filtra en seguida, y el precipitado de fluosilicato barítico se lava bien sobre el filtro (que debe haberse pesado previamente) hasta que las aguas de lacion no presenten la menor acidez. Luego se seca el precipitado a 100° y se pesa. El líquido filtrado y las aguas de lacion se concentran por evaporacion y se precipita de ellas la estroncíana en estado de sulfato (§ 75, 1, *a*). Por la esperiencia núm. 65 se ve que este método de dosificacion da resultados muy satisfactorios. (V. en el § 45 los caracteres del fluosilicato barítico).

Todos los demas métodos que se han propuesto para separar la barita de la estroncíana son mucho menos exactos que el que acabamos de indicar, incluso el que consiste en separar estas dos bases por medio del alcool despues de transformarlas en cloruros. (V. la esper. núm. 66).

2. La barita, de la cal.

a. Despues de convertirlas en cloruros se las puede separar por el *alcool absoluto* lo mismo que se separa la barita de la estroncíana. (V. la esper. núm. 66) Aunque este método de separacion es mas exacto respecto de estas dos bases que en cuanto á la barita y la estroncíana, es sin embargo preferible el que vamos á esponer en *b*. En caso de que haya necesidad de hacer uso del procedimiento por el alcool, se debe humedecer con cuidado la mezcla de los cloruros con algunas gotas de clórido hídrico antes del tratamiento alcohólico, y precipitar la cal en el líquido filtrado, por medio del ácido sulfúrico. (§ 70, 1, *a*).

b. Si la solucion de las dos tierras alcalinas no es ácida, se acidula con la suficiente cantidad de clórido hídrico. Se añade despues ácido sulfúrico diluido en 100 partes de agua hasta que deje de dar precipitado de sulfato barítico: y luego

que este se ha sedimentado se desifica segun el § 74, 1, *a*. El líquido filtrado y las aguas de locion se concentran evaporándolos; se neutraliza con amoniaco su ácido libre y se precipita la cal en forma de oxalato cálcico (§ 76, 2, *b* α). Esta separacion se funda en que el ácido sulfúrico diluido en la proporcion que hemos dicho no precipita las sales cálcicas, y sí las de barita completamente. El resultado es exacto.

3. La estroncianà, de la cal.

Se tratan por el *alcol absoluto* los nitratos de las dos bases y se opera de la misma manera que para separar la estroncianà de la barita (esper. núm. 66). El nitrato estróncico insoluble se recoje sobre un filtro pesado de antemano, se disuelve en agua y se le transforma en sulfato estróncico, que se pesa (§ 75, 1). La cal se precipita de su solucion acuósica transformándola en sulfato cálcico. Los resultados son tal cual exactos.

4. La barita, la estroncianà, la cal y la magnesia, unas de otras.

Se echa cloruro amónico en la solucion, de la que por medio del *carbonato amónico* se precipita la barita, la estroncianà y la cal (§§ 74, 75 y 76). En el líquido filtrado se precipitará la magnesia mediante el *fosfato sódico*. (§ 77, 2).

Los carbonatos precipitados se transforman en cloruros, despues se separa la estroncianà de la barita y de la cal por el fluoridrato silícico y se concentra el líquido filtrado en el que se echa primero un esceso de ácido sulfúrico y despues alcool Los sulfatos estróncico y cálcico se pasan á un filtro y se los transforma en carbonatos segun el § 100, 2, *b* α; y á estos á su vez se los hace pasar á nitratos y se los separa segun el § 117, 3.

5. La barita y la estroncianà, de la magnesia.

La barita se separa de la magnesia mas completamente que por el método 4 precipitándola por el *ácido sulfúrico* (§ 74, 1, *a*); y la magnesia en el líquido filtrado por *el fosfato sódico y el amoniaco* (77, 2).

La estroncianà se puede separar de la magnesia por el mismo método, sin embargo de que no es mejor que el 4.

6. La cal, de la magnesia.

a. Se echa en la solucion cloruro amónico y despues un esceso de amoniaco. Se trata por el *oxalato amónico* para precipitar la cal segun el § 76, 2, *b*: y en el líquido filtrado se precipita la magnesia por el *fosfato sódico* (§ 72, 2). Los resultados son mas exactos que segun el método 4.

b. Cuando la cal y la magnesia están unidas al ácido fosfórico se acidula la solucion con el ácido acético y se precipita la cal en estado de oxalato cálcico, § 76, 2, *b*, β. El líquido filtrado contiene magnesia, la cual se debe precipitar en estado de fosfato básico amónico-magnésico (§ 77, 2).

c. Cuando tengamos que tratar una mezcla de sulfatos magnésico y cálcico, se pueden separar estas dos bases calcinando suavemente dichas sales que se pesan juntas. Se pone en seguida en digestion el residuo con una solucion perfectamente saturada de *sulfato cálcico* en la cual es claro que será absolutamente insoluble el sulfato cálcico contenido en el filtro. Se filtra y se lava el precipitado con la solucion de sulfato cálcico hasta que las aguas de locion no contengan indicios de sal magnésica. El filtro húmedo se estiende sobre papeles de estraza en los que se

deja hasta que haya perdido la mayor parte del agua y despues se seca y se calcina. La cantidad de la magnesia contenida en la muestra se hallará restando el peso del sulfato cálcico solo, del de las dos sales reunidas. Segun este método resultan para la cal cantidades algo escesivas y por consiguiente el peso de la magnesia se halla disminuido tanto cuanto son mayores aquellas; lo cual proviene de que es imposible desembarazar el precipitado de sulfato cálcico de la pequeña cantidad que le cede la disolucion con que se lava.

TERCER GRUPO.

Óxidos aluminico y crómico.

I. Separacion de los óxidos del tercer grupo, de los álcalis.

§ 118.

a. Se separan del amoniaco mediante la calcinacion los óxidos crómico y aluminico procediendo en esta operacion absolutamente lo mismo que cuando se trata de separar los álcalis fijos, del amoniaco (§ 115).

b. Los óxidos aluminico y crómico se separan con igual facilidad de la potasa y de la sosa. En la solucion se echa bastante cloruro amónico, y despues amoniaco hasta que el líquido esté alcalino, en seguida se calienta y se filtra. Los óxidos crómico y aluminico se precipitan en forma de hidratos (§§ 78, *a* y 79, *a*.) Los álcalis quedan en el líquido que se evapora hasta sequedad y cuyo residuo se calcina para desprender las sales amoniacales.

II. Separacion de los óxidos del tercer grupo, de las tierras alcalinas.

§ 119.

Carecemos de medios para separar de las tierras alcalinas los óxidos crómico y aluminico reunidos, porque si los precipitamos por el amoniaco aun en presencia del cloruro amónico, se hallará siempre en el precipitado parte de las tierras alcalinas, que el óxido crómico arrastra siempre consigo cuando se le precipita en una solucion donde está acompañado de ellas. Será pues necesario cuando se presente un caso de esta naturaleza aislar primero el óxido aluminico y separar despues el óxido crómico de las tierras alcalinas.

A. Separacion de la alumina, de las tierras alcalinas.

a. Supongamos que haya que separar de la alumina todas las tierras alcalinas. Se echa cloruro amónico en el líquido y despues un ligero exceso de amoniaco solamente cuando el ácido carbónico se evapora y se filtra. Es necesario tener cuidado de tapar el embudo con un cristal para evitar el contacto del ácido carbónico del aire, y lavar con prontitud el precipitado con agua caliente. En la solucion se hallarán la barita, la estroncíana, la cal y la mayor parte de la magnesia habiéndose precipitado el resto de esta al volver á lavar que la alumina con la que está combinada químicamente. Se disuelve en una corta cantidad de clórido hídrico diluido esta alúmina impura, y en la solucion se echa suficiente potasa cáustica pura para redisolver el precipitado formado al principio. Se calienta y se filtra antes de que se enfríe para separar de la disolucion de aluminato el precipitado de magnesia, el cual se lava bien con agua caliente, se le disuelve en un poco de clórido hídrico y se añade despues al líquido que contiene la mayor parte de la magnesia. La separacion de las tierras alcalinas se verifica por los procedimientos indicados en el § 117.

Para precipitar la alúmina de su disolucion en la potasa es necesario acidularla fuertemente con clórido hídrico, y añadir despues amoniaco (§ 78, *a*).

b. Supongamos que solo haya que separar de la alúmina una de las tierras alcalinas.

1. La barita y la estronciana, de la alumina.

Se precipita la barita y la estronciana segun los §§ 74 y 75 con el *ácido sulfúrico*, se filtra, y en el líquido filtrado se echa cloruro amónico y despues amoniaco para precipitar la alúmina (§ 78, *a*). Este método es preferible al *a* cuando la mezcla contiene barita, pero no cuando estronciana.

2. La cal, de la alumina.

Se echa en la disolucion amoniaco hasta que se produzca un lijerísimo precipitado constante, se añade ácido acético en cantidad suficiente para redisolver este, despues un poco de acetato amónico y por último un ligero esceso de oxalato amónico, (§ 76, 2, *b* β). Se recoje en un filtro el oxalato cálcico formado: sobre el líquido filtrado se echa cloruro amónico y despues un esceso de amoniaco para separar la alúmina (§ 78 *a*).

3. La magnesia, de la alumina.

Se echa en el líquido bicarbonato potásico hasta que deje de producir precipitado y se filtra. El precipitado está formado de alúmina cargada de potasa, quedando en disolucion toda la magnesia. Se disuelve el primero en clórido hídrico, en cuya disolucion se echa cloruro amónico y despues amoniaco para precipitar la alúmina (§ 78 *a*): en la solucion se precipita la magnesia en forma de fosfato amónico magnésico (§ 77, 2). Los resultados son exactos. Conviene efectuar la precipitacion por el bicarbonato potásico en un balon de cuello largo para que no salte fuera ninguna partícula de la mezcla.

Este método puede tambien servir para separar la cal y la magnesia de la alúmina, pero no se obtienen resultados satisfactorios sino cuando la cal se halla en corta cantidad en la mezcla. Entonces se debe diluir fuertemente el líquido antes de añadir el bicarbonato de potasa. Cuando la mezcla contiene una gran cantidad de cal, siempre se precipita algo de esta con el hidrato alumínico en forma de bicarbonato cálcico poco soluble en agua.

B. Separacion del óxido crómico de las tierras alcalinas.

Cuando hay que separar todas las tierras alcalinas del oxido crómico, lo mejor es transformarle en ácido crómico, para lo cual se pulveriza finamente la sustancia y se mezcla una parte de ella con dos de *carbonato sódico puro* y dos y media de *nitrato potásico*. En seguida se funde todo en un crisol de porcelana. Tratada con agua caliente la masa fundida, se disuelve el cromo en estado de cromato alcalino, en el que se dosifica segun el § 99: en el residuo se hallan las tierras alcalinas en forma de carbonato ó de óxido puro, tal es el caso de la magnesia.

No hay necesidad de decir que se puede separar el óxido crómico de la barita y aun de la estronciana, aunque con menos esactitud, echando ácido sulfúrico en la disolucion previamente acidulada.

III. Separacion del óxido crómico de la alumina.

§ 120.

La análisis cualitativa nos ha enseñado que se puede separar la alúmina del óxido crómico hirviendo por mucho tiempo su disolucion con potasa cáustica, por-

que el óxido crómico se precipita entonces en forma de hidrato, quedando la alúmina en disolucion. Este método de separacion no puede emplearse en el análisis cuantitativa porque el hidrato crómico que se precipita arrastra siempre consigo cierta cantidad de alúmina.

Para obtener resultados exactos es necesario emplear el método que hemos indicado para separar el óxido crómico de las tierras alcalinas, es decir, que hay que tratar la mezcla con nitrato potásico y sosa (§ 119 B.). Tratando despues con agua la masa fundida queda un residuo insoluble de alúmina, que no puede dosificarse en estado de tal, porque contiene álcalis. Es necesario tambien, disolverla en ácido hídrico, añadir cloruro amónico á esta solucion y precipitar de ella la alúmina por medio del amoniaco (§ 78, *a*).

Cuarto grupo.

Oxidos cíncico, niqueloso, cobaltoso, férrico y férrico.

I. Separacion de los óxidos del cuarto grupo de los álcalis.

§ 121.

A. De con el amoniaco.

Se procede absolutamente lo mismo que para separar del amoniaco los óxidos crómico y alumínico (§ 118, *a*); ó bien si no hay posibilidad de hacerlo así, como sucede, por ejemplo, con el cloruro férrico-amónico, se emplea sólo una parte de sal para la descomposicion del metal y otra para la del amoniaco, segun el § 71, 2.

B. De su union con la potasa y la sosa

a. Supongamos que hay que separar todos los óxidos del cuarto grupo de la potasa y de la sosa.

Se echa en el líquido amoniacal hasta neutralizarle, despues *sulfidrato amónico* y se filtra para separar los sulfuros metálicos del líquido que tiene los álcalis en disolucion. Para este análisis se deben emplear cuantas precauciones se han indicado respecto del sulfuro niqueloso en el § 82, á fin de evitar que se disuelva una parte de él. Se evapora el líquido filtrado y se calcina el residuo para descomponer las sales amoniacales: el resto contiene los álcalis, los cuales se aislan segun los métodos del § 115.

b. Hay que separar de la potasa y la sosa uno de los óxidos del cuarto grupo.

1. El óxido cíncico, de la potasa y la sosa.

Si las bases están unidas al ácido sulfúrico y la mezcla no contiene otros fijables se puede precipitar el cinc en estado de sulfuro, aunque la solucion esté ácida: en este caso es fácil separarle de los álcalis mencionados (§ 80.)

2. Los óxidos niqueloso y cobaltoso, de los álcalis.

Se transforman los bases en cloruros, se evaporan hasta la sequedad, y el residuo se introduce en un tubo de hule contra el en el que se contiene un poco de hidrógeno seco. Los cloruros niqueloso y cobaltoso se convierten entonces en metales, al paso que los cloruros alcalinos conservan su estado. Basta tratar con agua la masa calcinada para que se disuelvan los últimos, quedando los metales en estado de insolubilidad.

3. El óxido férrico, de la potasa y la sosa.

Se precipita con el amoniaco y se continúa el tratamiento como el de la separacion de la alúmina, de los álcalis (§ 118, *b.*)

II. Separacion de los óxidos del cuarto grupo, de las tierras alcalinas.

§ 122.

a. Hay que separar todos los óxidos del cuarto grupo, de las tierras alcalinas.

Cuando el líquido está ácido se echa en él amoniaco, despues cloruro amónico y sulfidrato amónico como en el § 121, B, *a*. Las tierras alcalinas que se hallan en el líquido filtrado se separan segun el § 117.

Se debe tener cuidado de que el sulfidrato amónico no contenga carbonato de esta base, y de impedir el contacto del aire durante la filtracion.

b. Supongamos que hay que separar uno ó todos los óxidos del cuarto grupo, de una ó de todas las tierras alcalinas.

1. La barita y la estronciana, de todos los óxidos del cuarto grupo.

Se acidula la solucion, despues se precipita de ella la barita y la estronciana por medio del *ácido sulfúrico* (§ 71, 1 y § 75, 1). Si la mezcla contiene solamente barita, se debe preferir siempre este método al de *a*: respecto de la estronciana no conviene preferirle sino en ciertos casos particularísimos.

2. La cal, de todos los óxidos del cuarto grupo.

a. Se echa en la solucion cloruro amónico y ácido tártrico, y despues amoniaco en cantidad suficiente para que esté alcalina. Se precipita este líquido estando claro con un esceso de oxalato amónico: y se dosifica segun el § 76, 2, *b*, α el oxalato cálcico que se precipita.

b. La solucion neutra ó débilmente ácida se trata con acetato amónico y despues con un esceso de oxalato de la misma base (§ 76, 2, *b*, β.)

c. Cuando no hay que separar la cal mas que del cinc, el níquel, el cobalto, y aun de algunas cortas cantidades de manganeso se procede como en *a*; pero sin añadir al líquido ácido tártrico.

3. El óxido cíncico, de las tierras alcalinas.

Esta separacion se efectúa por medio del súlfido hídrico (§ 121, B, *b*, 1) haciéndole pasar por la solucion de estos óxidos despues de transformarlos en acetatos.

4. El hierro, de la barita, de la estronciana y de la cal.

Se trata la solucion con el *amoniaco* enteramente libre de ácido carbónico, y el hidrato férrico que se precipita (§ 85) se separa de las tierras alcalinas que quedan en disolucion, filtrando esta sin contacto del aire.

5. El cobalto, el níquel y el cinc, de la barita, la estronciana y la cal.

Se echa en el líquido un esceso de carbonato potásico, despues cianuro de la misma base, y se calienta muy suavemente hasta que los carbonatos cobaltoso, niqueloso, y cíncico se hayan disuelto totalmente. Entonces se filtra para separar de la disolucion de los metales cianurados los carbonatos insolubles de los metales térreos. Se disuelven estos en clórido hídrico diluido y se aislan segun el § 117. Los metales que se hallan en la disolucion se separan segun el § 121, 6 y 7.

6. Los óxidos cobaltoso y níqueloso, de la magnesia.

Se precipita la disolucion con una mezcla de cloruro y de óxido potásico. El precipitado obtenido está formado de sobre-óxido niquélico, de óxido cobáltico y

de hidrato magnesico: se lava bien, se mezcla todavía húmedo con un esceso de una disolucion de cloruro mercúrico, y se pone en digestion á un calor de 30° á 40° C.

Entonces se forma cloro-mercurato magnésico ($M_2Cl + 3HgCl$) cuya formacion determina la precipitacion de una cantidad equivalente de cloruro mercúrico polibásico (Ulgren.) Reunido el líquido con las aguas de lavajes, se añade óxido mercúrico puro, y se determina la magnesia en la mezcla segun el § 77, 3, *b*.

Los óxidos de níquel y de cobalto se calcinan para desprender el mercurio; y despues se separan uno de otro por el procedimiento que mas abajo indicaremos.

III. Separacion de los óxidos del cuarto grupo de los del tercero.

§ 121.

A. De con la alumina.

a. Supongamos que hay que separar de la alumina todos los óxidos del cuarto grupo.

Se hierve la solucion con un esceso de potasa cáustica, con lo cual se precipitarán el hierro, el níquel, el cobalto y el manganeso en forma de óxidos ó de hidratos, mientras que los zíncico y alumínico se disuelven. Se diluye en agua, se filtra, se lava el precipitado y se precipita el cinc de su disolucion haciendo pasar por ella una corriente de súlfido hídrico. Se filtra de nuevo para separar el sulfuro zíncico; y del líquido filtrado se precipita la alúmina segun el § 78. Como en el § 194 hemos de indicar el modo de conducirnos para separar los óxidos de los metales del cuarto grupo, nos contentamos á observar aquí, que no todo el óxido zíncico está en disolucion en la potasa, y que existe una corta porcion de él en el precipitado formado por esta.

b. Supongamos que solo tenemos que separar de la alúmina uno de los óxidos del cuarto grupo.

1. El óxido zíncico, de la alumina.

Esta separacion se opera: lo mismo que la del óxido crómico, de los álcalis, (§ 121, B, *b*, 1) transformando los sulfuros en sulfatos y precipitándolos despues por el sulfido hídrico (§ 80). Para transformar los dos óxidos en sulfatos, lo mas facil por lo comun es precipitar sus sulfatos por un esceso de acetato barítico. Terminada la transformacion, se hace pasar un esceso de sulfido hídrico por la disolucion sin calentarla y sin filtrarla: se filtra en seguida. Se lava bien el precipitado y se pone en digestion con clorido hídrico, el cual disuelve el sulfuro zíncico sin atacar el sulfato barítico. Se filtra y se precipita el cinc de su disolucion segun el § 80.

Separado del líquido filtrado el esceso de barita empleado, por medio del ácido sulfúrico, se procede á precipitar la alúmina segun el § 78.

2. El cobalto, el níquel y el cinc, de la alumina.

Se practica esta operacion por el cianuro de potasio absolutamente lo mismo que el cobalto, el cinc y el níquel, de la cal, la barita y la estroncana (§ 122, 3). Se debe tener cuidado de no calentar la mezcla. Como la alúmina que se precipita retiene algo de álcali es necesario disolverla en el clorido hídrico y precipitarla de esta solucion por el amoniaco segun el § 78.

B. De su union con el óxido crómico.

a. Todos los óxidos del cuarto grupo de su combinacion con el óxido crómico.

Se funde la mezcla de los óxidos con nitrato potásico y sosa (§ 119, B). Se hierve el residuo con agua añadiendo una fuerte cantidad de alcool, y se continúa calentándolo todo por algunas horas. Se filtra y se dosifica el cromo segun el § 67 en el líquido filtrado. En el residuo se dosifican las bases que se hallan del cuarto grupo segun el § 124.

Detengámonos un momento para examinar la teoría de este procedimiento analítico. Mediante la fusion se precipitan los óxidos de cinc, de cobalto, de niquel, de hierro y de manganeso, formándose cromato potásico juntamente con algo de manganato y de ferrato de la misma base. Al hervir la mezcla, el manganato se descompone en sobreóxido mangánico insoluble que queda con los óxidos, y en ácido hipermangánico formando un hipermanganato que se disuelve en union del cromato. Calentando suavemente esta disolucion con alcool, todo el hipermanganato se transforma en sobreóxido insoluble: si entonces se filtra la mezcla, se obtiene en el líquido todo el cromo en estado de cromato; y sobre el filtro se hallarán los óxidos de los metales del cuarto grupo.

Cuando hay que analizar hierro cromatado que es una mezcla de óxido crómico y de óxido ferroso, se debe reducir á polvo sumamente fino, levigarle y mantenerle fundido por mucho tiempo. A pesar de todas estas precauciones queda siempre sin atacar parte de este compuesto, lo cual se conoce en que el residuo de la calcinacion que no se disuelve en agua, es tambien insoluble en el clórido hídrico. Se recoje la parte del mineral que no se ha alterado y se resta de su peso total.

b. Uno de los óxidos del cuarto grupo, de su union con el óxido crómico.

1. El cinc, el cobalto, el manganeso y el hierro, del óxido crómico.

Se echa en la solucion ácido tártrico, despues un esceso de potasa, y estando bien trasparente se la precipita con sulfuro potásico incoloro. Se separan segun el § 124, los sulfuros de los metales del cuarto grupo obtenidos de esta manera. Para conocer la cantidad de cromo que se halla en la disolucion, se evapora y se calcina el residuo fundiéndole en seguida segun el § 119, B, con sosa y nitrato potásico: por cuyo medio se obtiene cromato potásico en el que se dosifica el cromo segun el § 99. Es imposible sustituir el amoniaco en lugar de la potasa en la operacion indicada al principio de este párrafo, porque contra la opinion comunmente recibida, el amoniaco precipita el óxido crómico aun en presencia del ácido tártrico Por esta misma razon es necesario para precipitar los metales disueltos, sustituir el sulfuro potásico al sulfidrato amónico.

Cuando la disolucion no contiene mas que una corta porcion de niquel se le puede aplicar este método; al paso que no ofrece ventajas si el niquel está en gran cantidad, porque es necesario emplear una enorme proporcion de ácido tártrico para impedir la precipitacion de este metal por la potasa.

2. Los óxidos cíncico, manganoso y niqueloso.

Estos óxidos pueden separarse segun el § 124, 1, β del óxido crómico por medio del carbonato barítico. Se debe emplear un esceso del precipitante y mantener en digestion el metal por algunas horas para estar seguros de que todo el óxido crómico se ha precipitado.

IV. Separacion de los óxidos del cuarto grupo entre sí.

§ 124.

1. El óxido férrico del cinc, del manganeso y del níquel.

De los dos métodos de que vamos á hacer mencion debe preferirse el primero, cuando la mezcla contiene mucho óxido férrico, y el segundo cuando contiene poco.

α. Separacion por el sucinato amónico.

Cuando el líquido no está muy ácido, se echa en él cuerpo amónico, se neutraliza despues con el amoníaco, de modo que quede en disolucion la mayor parte del óxido férrico, y por consiguiente se haya precipitado muy poco de él. Entonces se añade sucinato ó benzoato amónico neutro y se filtra para separar el sucinato férrico de la solucion, en la que quedan todos los otros metales. (V. en el § 83 la descripcion detallada de este procedimiento.) La separacion es completa cuando se opera con todo el cuidado que se requiere.

β. Separacion por el carbonato barítico.

Para que este método pueda emplearse, es necesario que los ácidos de las sales á que se le quiere aplicar formen sales solubles con la barita. Conviene que su disolucion no tenga demasiado ácido libre.

Se calienta la solucion ácida muy ligeramente, entre 30° y 40° C., y se echa carbonato puro, (§ 57, 6.) preparado artificialmente y todavía húmedo, hasta que haya el suficiente exceso de él, para que no se desprenda la menor burbuja de gas, con mediacion una digestion prolongada. Se deja sedimentar el precipitado y se recoge sobre un filtro, en el que se lava con cuidado. Este precipitado está formado de una sal férrica básica y del exceso de carbonato barítico empleado. Se le disuelve en ácido clórico diluido, la baya disolucion se precipita la barita con el ácido sulfúrico y despues en el líquido filtrado se precipita el óxido férrico por el amoníaco, segun el § 85.

En el líquido separado por filtracion del precipitado barítico se encuentra mezclado con las soluciones del manganeso, del níquel, etc., la sal barítica que se ha formado: se la precipita por el ácido sulfúrico y se destruyen las demas bases en el líquido filtrado por uno de los métodos de que hablaremos mas adelante.

Bien conducida esta análisis da muy buenos resultados. Conviene no calentar la mezcla á una temperatura mayor que la indicada, porque podria precipitarse juntamente con la sal férrica básica algo de manganeso ó de algun otro metal. Se puede sustituir al carbonato barítico, carbonato cálcico preparado tambien artificialmente. Por lo general es mejor preferir el carbonato barítico al cálcico, porque es mucho mas fácil separar de cualquier líquido un exceso del primero que del segundo.

Este método de análisis da para el hierro cantidades algo mayores de lo que deben ser en realidad, y respecto de los otros metales cantidades que precisamente son otro tanto menores de lo que deberian, lo cual proviene de que la sal férrica que se precipita arrastra siempre consigo algo de los otros metales.

2. El óxido férrico del cobalto.

Se verifica la separacion por medio del sucinato amónico siguiendo exactamen-

te el método del § 124, 1, α. No hay medio de separar estos dos metales uno de otro por el carbonato barítico.

3. El óxido férrico del cíncico.

Se transforman estos dos óxidos en acetatos, y se acidula con ácido acético su disolucion que no debe contener ningun otro ácido. Entonces se precipita el cinc por medio del súlfido hídrico. (V. la separacion del óxido cíncico del alumínico en el § 123, A, *b*, 1.) Si el sulfuro cíncico obtenido de este modo no fuese bien blanco y retuviese algo de sulfuro ferroso, seria necesario abandonar la mezcla á sí misma á un calor suave hasta que el precipitado se volviese blanco, dejarle entonces enfriar y volver á hacer pasar súlfido hídrico por la disolucion.

4. El óxido ferroso, del cinc, el manganeso, el cobalto y el níquel.

Se transforma el óxido ferroso en óxido férrico y se opera como respecto de este (§ 84.)

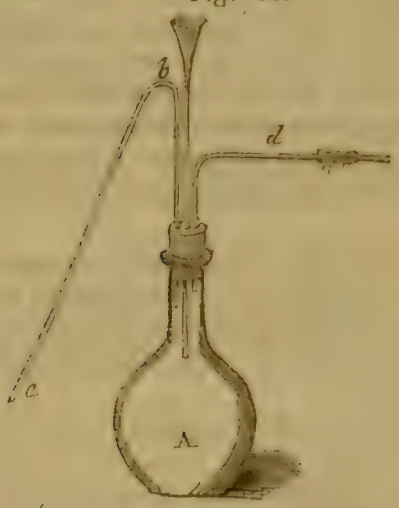
5. El óxido férrico del óxido ferroso.

Esta separacion es tan difícil que no puede dar buen resultado sino se practica con todas las precauciones imaginables. Por fortuna se pueden dosificar estos óxidos indirectamente, lo que en general es mejor que separarlos.

α. *Separacion directa.*

Esta análisis no es practicable sino cuando los dos óxidos se hallan bajo una forma en la que pueden disolverse por el clórido hídrico, ó cuando están reunidos en un líquido que no contiene ácidos capaces de formar sales insolubles con la barita. Para esta operacion se emplea el aparato figura 38.

Fig. 38.



Se introduce la sustancia finamente pulverizada en el balon A, al que se hace llegar por el tubo *d* una corriente de ácido carbónico. Luego que ha salido todo el aire del aparato, y sin interrumpir la corriente lenta de ácido carbónico, se debe introducir por el tubo embudado *c* clórido hídrico cuya accion se favorece calentando la mezcla ligeramente. Se debe procurar no echar demasiado ácido. La solucion resultante se diluye en agua hervida y todavia caliente, y se deja enfriar. Entonces se añade por el tubo *c* una lechada de carbonato barítico preparada con agua hervida: debiendo añadir un esceso de esta mezcla con la que se deja en digestion el líquido por algun tiempo á un calor suave. Entonces se llena el vaso de agua hervida de modo que su superficie casi toque á la estremidad del tubo *b*. Se deja sedimentar, se decanta el líquido claro por medio del tubo *b* que se hace bajar cuanto sea posible en la redoma, pero sin llegar al precipitado. Despues que se ha sacado todo el líquido que se pueda, se sube el tubo, se llena otra vez de agua hervida la redoma, se vuelve á decantar por el mismo mecanismo y se continúa asi hasta que las aguas de locion evaporadas no dejen residuo. Entonces se echa lo que ha quedado en la redoma en un filtro sobre el que se lava tambien con agua hervida, y se determina segun el § 124, 1, β la cantidad de óxido férrico que contiene.

Todo el óxido ferroso se halla en el líquido decantado y en las aguas de lavado: se concentran, se oxida (§ 84), y se separa la barita por el ácido sulfúrico despues de lo cual se precipita el óxido férrico formado, segun el § 55. La exactitud de los resultados depende de la mayor ó menor destreza del analizador. En caso de que la combinacion contenga una sustancia insoluble en el ácido hídrico, se encontrará y se podrá pesar cuando se disuelva en este ácido el precipitado doble férrico potásico cuyo hierro se quiere dosificar, hasta restar el peso de este del de la sustancia empleada para poder calcular su composicion.

6. Separacion indirecta.

Se puede practicar de muchos modos diferentes. Los dos métodos que vamos á describir son aplicables á todos los casos en que se pueda analizar un compuesto de esta naturaleza. En primer lugar es necesario tener en un vaso ó en otro disolver en el cloruro hídrico la sustancia como se ... ó de un modo análogo.

aa. Este método no es aplicable á los compuestos que contienen ácido arsenioso.

Se pasa el líquido A en que se ha de hacer la disolucion, para poder saber despues el peso total del líquido herméticamente en B, y dos que no sea la mitad peso mas ó menos á un frasco B con tapon esmerilado y libre de todo peróxido. Repesando entonces el líquido A se halla por diferencia la cantidad de sustancia que se ha trasvasado al frasco B. Se acidifica este fuertemente con cloruro hídrico, se agita de nuevo el frasco con su contenido de agua destilada y se introduce en él una lámina de cobre bien limpia y de peso conocido (§ 31. 10.). Se vuelve á tapar el frasco, cubriendo el tapon con piel de vejiga y se agita en un aparato hasta que el contenido se ponga incoloro ó de un color verde muy claro, que es lo mismo de que todo el cloruro férrico se ha transformado en cloruro ferroso; se saca entonces la lámina de cobre, se seca y se pesa. Despues de haber oxidado segun el § 84 la sal ferrosa contenida en la relacion A, se dosifica la cantidad de óxido férrico resultante y se hace el cálculo de la análisis.

Por el óxido férrico ultimamente dosificado, se sabe cuanto hay en todo el líquido; la pérdida de peso que esperimente la lámina de cobre nos dice la cantidad de cloro que se hallaba en la disolucion, unida con el hierro en forma de cloruro férrico. Cada equivalente de cobre que se disuelve corresponde á otro de cloro. Por medio del cálculo nos será fácil hacer estensiva á toda la disolucion esta esperiencia hecha únicamente sobre una fraccion. Como se necesita un equivalente de cloro para transformar dos de cloruro ferroso en cloruro férrico, en razon de que $2Fe\,Cl + Cl = Fe_2\,Cl_3$, es claro que un equivalente de cobre disuelto corresponderá á otro de cloruro férrico que se hallase en la solucion, ó lo que es lo mismo, á un equivalente [illegible] contenida en la sustancia que se analiza (Fuchs.)

bb. Se hace una disolucion como en *a* y se precipita el cloro como sódico, se tapa el frasco y se deja sedimentar el oro reducido, el cual se recoje despues sobre un filtro y se analiza segun el § 55. Por segundo [illegible] el peso total del hierro contenido en una porcion de la disolucion ó de la sustancia que se analiza. El cálculo analítico es bien sencillo, sabiendo que cada equivalente de oro reducido corresponde á seis de cloruro ó de óxido ferroso ($6Fe\,Cl + Au\,Cl_3 = 3Fe_2\,Cl_3 + Au$. (H. Rosse.)

6. El cobalto, del niquel.

Muchos son los métodos que se conocen para separar estos dos metales, pero no hay mas que uno que dé resultados verdaderamente seguros. Para mayor comodidad de la análisis espondremos despues del método de dosificacion por el cianuro potásico que es el mas exacto, el procedimiento de Phillips que es mas fácil aunque mucho menos seguro.

α. *Separacion con el cianuro potásico segun M. Liebig.*

Esplicaremos primero la práctica y despues la teoria de este procedimiento analítico.

aa. Se echa un gran esceso de clórido hídrico en la disolucion de los dos metales, y despues cianuro potásico en cantidad suficiente para redisolver el precipitado que forma en un principio. Lo cual verificado, se añade una corta cantidad del mismo reactivo y se pone á hervir todo por un momento añadiendo de cuando en cuando una ó dos gotas de clórido hídrico, pero no en términos que el líquido se vuelva ácido.

bb. Se introduce esta solucion en un balon inclinando su cuello, y se le añade clórido hídrico; se hierve en seguida y se continua añadiendo clórido hídrico hasta que no se desprenda, ni aun con ausilio de la ebulicion, el menor indicio de olor de ciánido hídrico.

cc. Se echa en esta solucion potasa cáustica en esceso y se hierve por espacio de 10 minutos; se filtra despues para separar de la solucion, que contiene todo el cobalto en estado de ciano-cobaltato potásico, el precipitado de hidrato niqueloso, que se lava bien, y cuyo peso se determina segun el § 82.

dd. Se añade al líquido ácido nítrico en esceso y se evapora hasta sequedad; se funde el residuo y se le mantiene por mucho tiempo á esta temperatura; se lava despues este residuo con agua caliente, se echa en un filtro, se disuelve en clórido hídrico y se pesa segun el § 83.

Para comprender este procedimiento analítico que ya en parte dejamos espuesto en la *análisis cualitativa* pág. 66, debemos suponer, como lo hemos hecho, tres casos posibles, todos fundados en la proporcion relativa de los óxidos cobaltoso y niqueloso contenidos en la mezcla, á saber:

1. Co: Ni:: 2: 3
2. Co: Ni:: 2 + x: 3
3. CO: Ni:: 2: 3 + x.

Tratando una mezcla segun *aa*, tendremos enel caso respectivo:

1. —3 Ni Cy, KCy + CO_2 Cy_6, 3K (1)
2. Los mismos compuestos + x (Co_2 Cy_6, 3K)
3. Los mismos compuestos + x (Ni Cy, KCy)

El ciano-cobaltato niqueloso y el potásico no se descomponen por el clórido hídrico, por el contrario este ácido descompone el ciano-niquelito potásico, en

1 Es decir: 3 equivalentes de ciano-niquelito potásico y 1 de ciano-cobaltato potásico. La formacion de este último se esplica por la fórmula siguiente (2 Co Cy, KCy) + KCy + CyH = Co_2 Cy_6, 3K + H, la cual demuestra de que modo se forma esta sal por la transformacion del cianuro cobaltoso que se precipita al principio y se disuelve despues en estado de ciano-cobaltito potásico. Es pues necesario para que pueda formarse ciano-cobaltato que la solucion contenga un esceso de cianuro potásico, ciánido hídrico libre, y que se desprenda hidrógeno.

cianuro níquelos que se precipita, porque el clórido hídrico le quita su disolvente (el cianuro potásico) transformándole en cloruro alcalino, y en cianido hídrico. El cianuro níquelos se descompone del mismo modo cuando se hierve por mucho tiempo con clórido hídrico. Calentando una mezcla de cianuro níquelos, cianocobaltato potásico y clórido hídrico, se forma cianocobaltato níquelos, cloruro potásico y cianido hídrico como lo espresa la fórmula $3Ni\,Cy + Co_2\,Cy_6, 3K + 3ClH = Co_2\,Cy_6, 3Ni + 3KCl + 3CyH$. Basta retener estos diversos medios de descomposicion para preveer que en *bb* se obtendrá:

1. En el precipitado, $Co_2\,Cy_6, 3N$; en la disolucion, KCl, un desprendimiento de cianido hídrico, y ningun indicio de níquel ni de cobalto.

2. En el precipitado tambien $Co_2\,Cy_6, 3Ni$; en la disolucion cloruro potásico y el x ($Co_2\,Cy_6, 3K$) sin alterar.

3. En el precipitado; primero $Co_2\,Cy_6, 3Ni + x\,Ni\,Cy$; y en la disolucion nada de cobalto ni de níquel: despues, en el precipitado $Co_2\,Cy_6, 3Ni$; y en disolucion NiCl y KCl.

Cuando se hierve el cianocobaltato níquelos con la potasa se descompone en óxido níquelos y en cianocobaltato potásico segun la ecuacion, $Co_2\,Cy_6, 3Ni + 3KO = Co_2\,Cy_6, 3K + 3NiO$

El cianocobaltato potásico no se descompone sensiblemente con la potasa cáustica. En iguales condiciones el cianuro níquelos se descompone en óxido níquelos y cloruro potásico.

En la division en del procedimiento práctico resultará:

1. $Co_2\,Cy_6, 3K + \ldots\ldots 3NiO$
2. $Co_2\,Cy_6, 3K + x\,Co_2\,Cy_6, 3KO + 3NiO$
3. $Co_2\,Cy_6, 3K + x\,NiO \ldots + 3NiO$

es decir, que siempre se obtendrá cianocobaltato potásico y óxido níquelos.

β. Separacion segun Philips.

Se echa en el líquido cloruro cálcico y despues amoniaco en exceso; y esta solucion azul se pone en una redoma con tapon esmerilado donde se diluye en gran cantidad de agua hervida y todavía caliente: se vierte potasa cáustica hasta que se produzca un precipitado y que el líquido pase del color azul al rojo pardusco. Se tapa entonces la redoma, se deja sedimentar y se filtra para separar el precipitado de óxido níquelos de la solucion cara en que se halla todo el cobalto. Es imposible por este método separar estos dos metales, porque siempre el uno retiene vestigios del otro.

7. **El cobalto, del cinc.**

α. Se procede lo mismo que para separar el cobalto del níquel (§ 124, 6, α, operaciones *aa* y *bb*.) Entonces, y relativamente á las cantidades de cinc y cobalto que haya en la mezcla, se hallará mediante la adicion del clórido hídrico como en los tres casos mencionados en el artículo 6, primeramente cianocobaltato cíncico en forma de precipitado blanco insoluble en el primer caso; ó bien cianocobaltato potásico en disolucion en el 2.°; ó por último en el 3.° una disolucion de cianocobaltato potásico y de cloruro cíncico.

Cuando se hierve por mucho tiempo el cianocobaltato cíncico con clórido hídrico se obtiene una solucion transparente, en la que puede concederse que existe esta sal sin alteracion.

Se echa entonces en el líquido un esceso de potasa cáustica y se hierve hasta obtener una solucion clara en la que se hallan el cobalto en estado de ciano-cobaltato y el cinc en el de cincato. Despues se hace pasar por esta disolucion una corriente de súlfido hídrico para precipitar todo el cinc en estado de sulfuro. En el líquido filtrado se dosifica el cobalto segun el § 124, 6, *a*, *dd*. Esta separacion tan fácil de efectuar es completa.

β. Precipitándo por medio del súlfido hídrico el óxido cíncico disuelto en el ácido acético en esceso, del mismo modo absolutamente que para separar el hierro del cinc en el § 124, 3. Es necesario que la disolucion contenga mucho ácido acético libre, pero no otro cualquier ácido.

γ. M. Berzelius ha propuesto el método siguiente para efectuar la separacion absoluta del cobalto y del cinc. Se precipita la disolucion con un esceso de potasa cáustica, se hierve y se filtra para separar de la solucion del óxido cíncico en este álcali el hidrato cobaltoso que retiene algo de óxido cíncico. Se lava bien este precipitado, y en el líquido filtrado se dosifica el cinc segun el § 80. El precipitado despues de seco y calcinado se pesa y se mezcla con azúcar puro obtenido por cristalizacion en el alcool: se introduce la mezcla en un crisol de porcelana que se calienta suavemente hasta que todo el azúcar se haya carbonizado. Entonces se tapa el crisol y se le mete en otro mayor de barro rodeándole de magnesia calcinada. Se calienta todo por una hora en un horno de viento esponiéndolo al fuego mas intenso que se pueda producir; con lo que se reducen los dos metales, el cinc se volatiliza completamente y el cobalto queda mezclado en el residuo carbonoso. Se trata este por el ácido nítrico, se evapora la solucion en baño de maria hasta sequedad y el producto se calcina al fuego rojo por cuyo medio solo quedará el óxido de cobalto puro que se pesa en seguida. La diferencia entre el peso de este residuo y el de la mezcla de los dos óxidos es igual al peso del cinc arrastrado en forma de óxido cíncico por el óxido cobaltoso. Este método es defectuoso porque requiere que se pese el cobalto en forma de óxido (§ 54, *b*). Para evitar este riesgo de error se debe tomar parte de la mezcla de los dos óxidos precipitados por la potasa y calentarla al rojo oscuro en una corriente de hidrógeno seco. A esta temperatura se reduce solo el óxido cobaltoso quedando intacto el cíncico. Por separado se calcina otra porcion de la mezcla de los dos óxidos con azúcar.

Por la misma razon no se debe pesar en estado de tal el óxido cobaltoso que se obtiene en último resultado, sino en forma metálica segun el § 83. Refiriendo la diferencia entre ambos pesos á la masa total de la sustancia, tendremos el peso del oxido cíncico que se hallaba en ella.

δ. M. Ullgren precipita con el carbonato sódico la solucion, tomando todas las precauciones indicadas respecto del cinc en el § 80. El precipitado se lava esmeradamente con agua hirviendo se seca, se calcina y se pesa. Se reduce á polvo sutil y se pesa una porcion de él que se introduce en la bola central de un tubo en donde se calcina al rojo oscuro haciendo pasar por él una corriente lenta de hidrógeno. Cuando ya no se desprenda agua de la masa calcinada se la deja enfriar en la corriente de hidrógeno. El residuo contiene cobalto metálico y óxido cíncico. Se funde una de las estremidades del tubo de bola y se le llena de una solucion concentrada de carbonato amónico; se tapa y se espone por 24 horas á una temperatura de 40° C. poco mas ó menos. Solo el óxido cíncico se disuelve de este

nato y deja el cobalto metálico insoluble, el cual se lava muchas veces con carbonato amónico, despues de lo cual se seca y se pesa.

Para conocer el peso del óxido cúprico es necesario evaporar con precaucion hasta sequedad la solucion amoniacal y las aguas de lavado del cobalto. El residuo se calcina y lo que queda es óxido cúprico, el cual se pesa.

8. El cobalto, del manganeso.

α. Se acidula la solucion de estos dos metales y se añade cianuro potásico el cual ocasiona un precipitado de cianuros manganoso y cobáltico; se añade un exceso de cianuro potásico, el cual disuelve el cianuro cobáltico y parte del manganoso, quedando insoluble la otra parte, más ó ménos segun el exceso de cianuro potásico añadido no sea muy grande, lo cual es enteramente inútil. Se filtra y se lava el precipitado. Se hierve el líquido filtrado, añadiéndole de cuando en cuando una gota de cloruro hídrico, teniendo cuidado de que el líquido no se vuelva ácido, despues se separa la proporcion del manganeso y del cobalto exactamente la misma que la del cianuro del cobalto. Se disuelve en el cloruro hídrico el cianuro manganoso que se quedó en el filtro en la primera filtracion y se hierve hasta que se haya desprendido el cianido-hídrico. Se precipita con el carbonato sódico y se separa la otra parte del manganeso.

β. Se transforman primero los metales en óxidos, precipitando por la potasa en disolucion que no sea sales amoniacales. Pero en el caso de que contuviese sustancias orgánicas, se debe precipitarla por el sulfidrato amónico, disolviendo el agua régia en sulfuros que se precipitan, y precipitando segunda vez la potasa este disolvente. Se funde la totalidad ó una parte de estos óxidos y se calientan en un tubo de hidrógeno, por el que se hace atravesar una corriente de cloruro hídrico, hasta que el cinc haya desaparecido completamente en cloruro, lo que se conoce en que deja de formarse agua con gotitas en torno. Se quita el tubo y se hace pasar por él una corriente de hidrógeno seco, despues se calienta fuertemente la sal y se contiene la corriente de hidrógeno hasta que no se formen nubes blancas en la abertura del tubo al cual se adapta un tubo de vidrio mojado en amoniaco. El cloruro cobáltico se reduce entonces, mientras que el cloruro manganoso no se descompone. Se deja enfriar en la corriente de hidrógeno, y se pasa en seguida el tubo en una campana de gas llena de agua hervida, la cual disuelve la sal (el cloruro manganoso), mientras la otra queda depositada en el líquido en forma de copos pardos. El polvo metálico se enfuerza con rapidez, se decanta la solucion, cuyas últimas trazas suspendidas se separan, se lava con agua el cobalto y se coge sobre un filtro en el que se lava de nuevo con cloruro hídrico muy diluido y despues con agua, se disuelve en seguida y precipita. La solucion decantada se reune a las aguas de lavado, se añade un poco de cloruro hídrico, se evapora y se precipita el manganeso por medio del carbonato sódico (§ 81.) Los resultados son exactos (H. Rose.)

9. El niquel, del manganeso.

Se sigue el mismo procedimiento que para separar el cobalto del manganeso, (método β.)

10. El niquel, del cinc

Como el cobalto del cinc: (método β, γ y δ.)

11. El manganeso, del cinc.

Como el cobalto del cinc: método β.

12. Todos los óxidos del cuarto grupo entre sí.

Se separa el hierro de los demas metales de este grupo, segun el § 124, 1, α se precipita la solucion por el amoniaco y el sulfidrato amónico y se filtra. Por separado se quema, (§ 82) el filtro con las partículas del precipitado adheridas á él. En cuanto al precipitado mismo que está formado de sulfuros manganoso, cobaltoso, niqueloso y cíncico, se disuelve en agua régia, despues se separan todos estos metales unos de otros por medio del cianuro potásico y de la manera siguiente. Se opera primero como para separar el manganeso del cobalto con lo que se obtiene una parte de manganeso en forma de cianuro manganoso insoluble, mientras que la otra que la disuelta con el cobalto, el niquel y el cinc. Se hierve esta disolucion con un esceso de clórido hídrico hasta que no se desprenda ciánido hídrico y se añade entonces un esceso de potasa cáustica, con la que se hierve hasta que se haya lanzado todo el amoniaco procedente de la descomposicion del cianato potásico que contiene siempre el cianuro potásico preparado por el método de Liebig. El precipitado obtenido está formado de óxidos niqueloso y manganoso que retienen algo de óxido cíncico. En la solucion se hallan la mayor parte del cinc en estado de cincato potásico y todo el cobalto en forma de ciano-cobaltato potásico. Haciendo pasar por la disolucion súlfido hídrico se precipita todo el cinc: el cobalto se dosifica en el líquido filtrado, segun el § 124, 6, α *dd*.

El precipitado formado por la potasa se disuelve en ácido acético y se precipita todo el cinc por el súlfido hídrico; se filtra, y se añade este nuevo precipitado de sulfuro cíncico al primero, mientras que el niquel se separa del manganeso en el líquido filtrado, con arreglo al § 124, 9 Se añade el manganeso obtenido por esta operacion al sacado del cianuro manganoso insoluble: los resultados obtenidos son tan perfectos como puede apetecerse.

Continuacion al cuarto grupo.

§ 125.

Ensayo de los manganesos.

Los manganesos naturales están formados de sobreóxido mangánico, de otros óxidos inferiores del manganeso, de oxido férrico, de arcilla, de sulfato barítico, etc. Como de estos minerales solamente se utiliza el sobreóxido mangánico, importa mucho á los artistas tener un medio cómodo para conocer la cantidad de este principio contenido en cada uno de ellos. Aqui únicamente espondremos uno de los infinitos métodos que se han propuesto para el ensayo de los manganesos, el cual es aplicable á todos los casos y tan sencillo como seguro en sus resultados. He aqui el principio en que se funda.

a. Cuando se mezcla ácido oxálico ó un oxalato con sobreóxido mangánico y un esceso de ácido sulfúrico, se forma sulfato manganoso y se desprende ácido carbónico, porque uno de los dos equivalentes del oxígeno contenidos en el sobreóxido se dirije sobre el ácido oxálico transformándole en ácido carbónico, segun lo esplica esta ecuacion: $MnO_2 + SO_3 + C_2O_3 = MnO, SO_3 + 2CO_2$. Se obtienen pues dos equivalentes de ácido carbónico por cada uno de sobreóxido mangánico.

4. Cuando esta oxidacion se efectúa en un aparato pesado de antemano de donde no se pueda desprender mas que ácido carbónico y se logre echar todo fuera de él, la pérdida de peso que experimente este aparato despues de la reaccion que corresponde justamente á la cantidad de ácido carbónico producido, da los medios de calcular la cantidad de óxido manganico contenido en el manganeso que se ensaya.

5. Para escusar de hacer este cálculo no hay mas que tomar un peso tal de manganeso que si estuviese formado de sobróxido manganico para desprenderse justamente 100 partes de ácido carbónico. De este modo los centésimos de ácido carbónico que se desprenden corresponden precisamente á las unidades de sobróxido manganico existente en el manganeso. Esta cantidad de manganeso se halla por medio de la proporcion siguiente.

2 eq. de CO_2 = 100,00 : 1 eq. MnO_2 = 544,44 :: 100 : x = 98,989.

Luego tomando : 0,98989 de MnO_2 para hacer el ensayo, cada centígramo de ácido carbónico que se desprenda corresponderá á otro de sobróxido manganico contenido en el mineral; pero este modo de calcular no es aplicable, porque seria tan pequeña la cantidad de ácido carbónico que hubiese que pesar que daria márgen á muchos errores. Vale mas tomar para el manganeso un multiplo del número indicado y dividir despues el número de centígramos de ácido carbónico producido, por el mismo número que ha servido para multiplicar el del manganeso. El multiplo mas cómodo es 3, por consiguiente 2,96967, al que se puede sustituir sin inconveniente el número mas pequeño 2,97.

Despues de las esplicaciones que acabamos de dar, es fácil comprender cómo se debe hacer la análisis. Para esto se echa mano del aparato (fig. 44) que ya hemos dado á conocer en el § 105. Es necesario que el balon A contenga casi 75 gramos de agua, y el balon B unos 60. Este último se llena hasta su mitad de ácido sulfúrico concentrado, y se cierra el tubo a con un tapon de cera blanda.

Se pulverizan lo mas finamente que se pueda un mortero de ágata 2,97 partes de manganeso que se introducen en el balon A con dos partes y media ó mas de oxalato potásico neutro, obtenido sometiendo la sal de acedera comun con carbonato potásico, evaporando y haciendo cristalizar. Se pueden sustituir al oxalato potásico dos partes de oxalato sódico neutro: sea cualquiera de estas sales la que se emplee se debe echar sobre la mezcla bastante agua para que el balon quede lleno hasta su tercera parte. Se tapa el aparato y se pesa. Soplando por el tubo *d* un poco de aire por un tapon agujereado se hacen pasar algunas gotas de ácido sulfúrico al balon A. Al momento empieza la producion de ácido carbónico que se desprende con la mayor regularidad, y cuando ya rodando la corriente, el líquido contenido en la retorta A toma un color rojo vivo, el cual no es debido, como pudiera creerse á una produccion de ácido hipermanganico, sino mas bien á una sal manganosa que se forma entonces, porque el sobróxido manganico no cede jamás de pronto la mitad de su oxígeno al ácido oxálico, sino solamente la cuarta parte, como lo espresa la siguiente ecuacion.

$$2MnO_2 + 3SO_3 + C_2O_3 = Mn_2O_3, 3SO_3 + 2CO_2.$$

Luego que empieza á hacerse bastante lento el desprendimiento de gas, se hace llegar nuevamente otra porcion de ácido sulfúrico á la retorta A, y se continúa de la misma manera, hasta que todo el manganeso se haya descompuesto, lo cual tiene lugar en el espacio de 10 minutos á lo mas, cuando este mineral está bien fina-

mente pulverizado. Se conoce que la descomposicion es completa, ya porque no se desprende mas ácido carbónico, aunque haya un grande esceso del sulfúrico, ya en que todo el mineral está disuelto. Conviene observar que cuando el manganeso se ha pulverizado en un mortero de hierro retiene algunas partículas de fundicion que no se disuelven en el ácido sulfúrico, quedándose en el fondo de la vasija en forma de polvo negro. Entonces se debe hacer llegar á A una gran cantidad de ácido sulfúrico, para que el líquido se caliente en términos de que deje desprender todo el ácido carbónico que conservaba en disolucion. Se quita el tapon de cera *b*, y aspirando despues por la estremidad del tubo, se hace atravesar por el aparato una corriente lenta de aire hasta que no quede en él nada de ácido carbónico. Se deja enfriar el aparato, se pesa en seguida, y la pérdida que haya esperimentado será el peso del ácido carbónico desprendido. Dividiendo por 3 el número de centígramos de este ácido carbónico se obtendrá, en centésimas partes, la cantidad de sobreóxido contenido en el manganeso ensayado.

Hay ciertos manganesos que contienen carbonatos térreos: para analizarlos es preciso modificar el procedimiento del modo siguiente. Se pone como se ha dicho 2,97 gramos de manganeso en el balon A: se añade ácido sulfúrico concentrado hasta llenar el tercio del balon y se agita la mezcla. Luego que cesa el desprendimiento de gas se calienta suavemente el balon para echar fuera todo el ácido carbónico. Se llena despues de ácido oxálico del comercio (unos 3 gramos) un tubito (§ 112, I, *b*) que se suspende con un hilo sobre el líquido contenido en A. Se pesa todo el aparato y se deja caer el tubito en el balon del que inmediatamente se desprende el ácido carbónico producido por la descomposicion del sobreóxido mangánico. Por último se aspira el ácido sulfúrico de B en A y se acaba la operacion como anteriormente.

Las dosificaciones hechas de este modo son notablemente exactas.

Los que deseen enterarse del modo de ensayar los manganesos para saber la cantidad de cloro que pueden producir hallarán los detalles que son de apetecer en la obrita que hemos citado en la pág. 165

Quinto grupo.

Óxidos argéntico, mercurioso, mercúrico, plúmbico, bismútico, cúprico y cádmico.

I. Separacion de los óxidos del quinto grupo, de los del cuario.

§ 126.

a. Supongamos que hay que separar todos los óxidos del quinto grupo de los del cuarto.

Los óxidos del quinto grupo se pueden separar fácilmente de los álcalis, las tierras alcalinas, los óxidos alumínico y crómico, y los metales del grupo del hierro: porque en una solucion ácida se precipitan todos por el súlfido hídrico que no precipita los últimos en dichas condiciones.

Para efectuar estas separaciones hay que tomar algunas precauciones, á saber:

α. Cuando se quieren separar los óxidos de los metales del quinto grupo de los de los grupos 1, 2 y 3, basta que la solucion esté ácida, sin que importe nada la naturaleza del ácido á que esto sea debido. En cambio cuando tengamos que separar los óxidos del grupo del hierro de los del quinto, es necesario que el líquido contenga un ácido mineral libre si se quiere evitar que se precipite cinc y aun, en determinadas circunstancias, cobalto y níquel.

3. Cuando el clórido hídrico no precipita la solucion es preferible acidularla con el que con el nítrico. En caso contrario se echa mano de este último y se diluye el líquido en gran cantidad de agua.

2. Aun en los casos en que la solucion de los óxidos de los metales del quinto grupo no contenga mas ácido que el clórido hídrico, no es posible precipitar totalmente los sulfuros correspondientes á estos óxidos sino despues de diluirla en mucha agua.

b. Supongamos que solo hay que separar un óxido del quinto de los cuatro grupos anteriores.

1. Se separa fácilmente y por completo la plata de los óxidos de los cuatro primeros grupos por medio del clórido hídrico. Para ello es menester que la solucion este diluida suficientemente y que no se eche un esceso muy grande de clórido hídrico porque en uno y otro caso queda algo de plata en disolucion sino se toman las precauciones indicadas. Es preciso tambien echar ácido nítrico en las soluciones de donde se quiere separar la plata para facilitar la precipitacion del cloruro. En semejantes análisis es mejor recojer sobre un filtro el cloruro argéntico (§ 88, 1, *a*, *β* que lavarle por decantacion, porque de este último modo se obtienen demasiadas aguas de locion.

2. Se puede separar el *mercurio* de los metales en cuestion calcinando su mezcla, porque á esta temperatura elevada el mercurio y todas sus combinaciones se volatilizan dejando por residuo los óxidos de los demas metales que son fijos. Este modo de desilicacion es aplicable á la análisis de la aleaciones, igualmente que á la de las mezclas y combinaciones de óxidos, de sulfuros, cloruros, etc. Segun la naturaleza de los metales de que se quiere separar el mercurio hay que dar á la sustancia la forma de las ya citadas que son mas ventajosas para su desilicacion. En tales casos se puede conocer el peso del mercurio por diferencia, ó bien recojiendole del modo indicado en el § 89 y pesándole en seguida.

Siempre que se pueda conviene hacer la separacion del mercurio de la plata por el método indicado en el § 127, *1*.

3. El plomo se puede separar de los óxidos cuyos cloruros correspondientes son solubles en alcool, transformando toda la materia en cloruros, que tratados por alcool fuerte se disolverán todos á escepcion del plombico. Este método no suministra datos rigurosamente exactos: y por otra parte no es aplicable sino á los casos en que los compuestos en cuestion puedan transformarse fácilmente en cloruros.

Tampoco se obtienen resultados enteramente satisfactorios cuando se separan del plomo los óxidos de los cuatro primeros grupos por medio del ácido sulfúrico porque el sulfato plombico no es enteramente insoluble en el agua (§ 87).

II. Separacion de los óxidos del quinto grupo entre sí.

§ 127.

1. La plata del mercurio.

Se puede efectuar la separacion de estos dos metales fundándose en la insolubilidad del cloruro argéntico y en la solubilidad del mercurioso; ó bien en la insolubilidad del cianuro argéntico y en la solubilidad del mercúrico; ó por último en la volatilidad del mercurio y del cloruro mercúrico, mientras que la plata y su cloruro son fijos. Para poder aplicar á la análisis de la mezcla los dos primeros

métodos de separacion es necesario que el mercurio se halle en estado de óxido mercúrico y no en el de óxido mercurioso: siempre que se encuentre en esta forma hay que reducirle á la primera calentándole con ácido nítrico. El primero de los métodos indicados es generalmente el mejor: los otros dos no ofrecen ventaja mas que en ciertos casos especialísimos.

α. Separacion por el clórido hídrico

Se diluye en agua la solucion, se le añade ácido nítrico y despues clórido hídrico hasta que deje de dar precipitado, teniendo cuidado de no echar un grande esceso. La plata se precipita enteramente, al paso que el mercurio queda en disolucion. Se filtra para separarle y se continua la análisis segun los § 86 y 89.

β. Separacion por el cianuro potásico.

Cuando la solucion está ácida hay que empezar por neutralizarla casi del todo con potasa, y despues se añade suficiente cantidad de cianuro potásico para redisolver el precipitado formado al principio. Esta disolucion contiene ciano-argentato potásico y ciano-mercurato de la misma base; se añade un esceso de ácido nítrico el cual descompone estas dos sales dobles transformando todo el cianuro potásico en nitrato.

El cianuro argéntico, que se precipita, se dosifica segun el § 86; y queda en la disolucion todo el cianuro mercúrico el cual se precipita por el súlfido hídrico segun el § 89.

γ. Separacion por calcinacion.

Veamos ahora cual es el mejor medio de separar por el calórico el mercurio de la plata, y el modo de dosificar asi estos dos metales.

Se precipita la solucion por el súlfido hídrico y los sulfuros resultantes se reunen en un filtro pesado de antemano, sobre el que se secan á 100° y despues se pesan. Se introduce parte de este precipitado en la bola central *d'* de un tubo (fig. 36, pág. 161) y se hace pasar por él una corriente lenta de cloro gaseoso, calentándole al mismo tiempo hasta llegar poco á poco á la temperatura del rojo débil. Primero pasa cloruro de azufre que se descompone al caer en el agua de la redoma *c* (§ 111, II, 1, *c*): despues se volatiliza el cloruro mercúrico que se forma y va á parar á la misma redoma *c* y á la parte posterior del tubo *d'*, el cual se corta y se lava, echando estas aguas de lacion en la redoma *c* juntamente con el contenido de la otra *g* Se calienta esta solucion hasta que desaparezca el olor de cloro; se filtra para separar los copos de azufre, y en el líquido filtrado se dosifica segun el § 89 el mercurio Para determinar el peso del cloruro argéntico se pesa el tubo en que está fundido; se le reduce por medio del cinc (§ 86) y se estrae en este estado del tubo el cual se pesa despues de bien lavado y seco.

2. La plata, del plomo.

α. Separacion por medio del clórido hídrico.

Se diluye el ácido clorídrico en agua lo bastante para que no precipite las sales plúmbicas: y se va echando en la solucion de los dos metales, acidificada previamente con ácido nítrico, lo necesario para precipitar toda la plata. Se deja sedimentar, se filtra (§ 86) y se precipita el plomo en el liquido filtrado, segun el § 87. Los resultados son exactos, pero la filtracion es difícil por la gran masa de líquido.

α. Separacion por el cianuro potásico.

Se diluye en agua la solucion y se echa en ella un ligero esceso de carbonato sódico, despues cianuro potásico y se calienta. El carbonato plúmbico permanece sin disolver, al paso que la plata se disuelve en forma de cano-argentato potásico. Se filtra el líquido y se le precipita con ácido nítrico, y el cianuro precipitado se trata con arreglo al § 86. Como el carbonato plúmbico precipitado retiene álcali se le disuelve en ácido nítrico diluido, en el que se le destila segun uno de los metodos indicados en el § 87.

Los resultados son exactos, aunque comunmente suelen resultar respecto de plomo cantidades algo inferiores á lo que debieran, porque el carbonato plúmbico no es absolutamente insoluble (§ 57).

En la práctica de este procedimiento de análisis hay que tener cuidado de diluir suficientemente la solucion de los dos metales y de no echar un grande esceso de carbonato sódico, el cual disolveria una cantidad perceptible de carbonato plúmbico. Siempre que el cianuro potásico contenga sulfuro aunque sea en corta cantidad debe descartarse para esta especie de análisis.

3. La plata del bismuto.

α. Separacion por el clórido hídrico.

Se opera absolutamente como para separar el mercurio de la plata, segun el § 127, 1 α.

β. Separacion por el cianuro potásico.

Se hace como la del plomo de la plata (§ 127, 2, β).

4. La plata del cobre.

α. Separacion por el clórido hídrico.

Se procede como para separar la plata del mercurio (§ 127, 1, α).

β. Separacion por el cianuro potásico.

En caso de que la solucion esté ácida se la neutraliza primero con la potasa y despues se le echa cianuro potásico hasta que se disuelva el precipitado que forma al principio. La plata se puede estraer de esta disolucion:

aa. Haciendo pasar por ella un corriente de sulfido hídrico; despues se calienta para que se desprenda este y por último se añade un poco de cianuro potásico. Todo el cobre queda en disolucion, mientras que el cianuro argéntico se precipita en totalidad. O bien:

bb. Echando en la solucion de los dos cianuros un grande esceso de ácido nítrico, el cual descompone el cianuro cúprico quedando insoluble el argéntico (§ 86.) En uno y otro caso se evapora la solucion con ácido sulfúrico, despues de añadirle antes ácido nítrico en el caso en que no se perciba olor de ácido cianhídrico. De este modo se obtiene una disolucion de sulfato cúprico que se precipita por la potasa (§ 90). Los resultados son exactos.

5. La plata del cadmio.

Como el cobre de la plata; metodos α y β, *bb*.

6. El mercurio de todos los metales cuyos cloruros no son volátiles.

Como el mercurio de la plata (§ 127, 1, γ). Es preciso tener cuidado en α de no elevar demasiado la temperatura, á fin de evitar las pérdidas que provienen de

la volatilizacion de cierta cantidad de cloruro plúmbico: y en β de no pesar directamente el cloruro de cobre resultante, porque es una mezcla de cloruros cúprico y cuproso. Tambien se puede en muchos casos dosificar el mercurio por calcinacion, es decir por diferencia (§ 126, *b*, 2).

7. El óxido mercúrico del óxido plúmbico.

α. Separacion por el cianuro potásico.

Como la de la plata del plomo (§ 127, 2, β). En el residuo se halla carbonato plúmbico que retiene álcali; y en disolucion ciano-mercuriato potásico del que se separa el mercurio en forma de sulfuro y segun el § 89. Los resultados son exactos.

β. Separacion de los cloruros por el alcool.

Se transforman los dos óxidos en cloruros anhidros y se ponen en digestion con alcool fuerte y cargado de éter. El cloruro plúmbico que no se disuelve se dosifica segun el § 87, y el cloruro mercúrico que se halla íntegro en disolucion está mezclado con agua. Se calienta suavemente esta mezcla para desprender el éter y el alcool, y despues se dosifica el mercurio segun el § 89.

γ. Separacion por el ácido sulfúrico.

Se concentra un poco la solucion y se le echa un gran esceso de ácido sulfúrico diluido. Se deja en reposo por doce horas, se filtra, y se lava el precipitado primeramente con ácido sulfúrico muy diluido, del que se la priva despues por el alcool: en seguida se seca y se pesa (§ 87.) En el líquido filtrado se dosifica el mercurio segun el § 89. Para conocer el grado de exactitud de este método consúltese el § 87, 2, *a*.

8. El óxido mercúrico del bismútico.

Se los separa por el cianuro potásico como el mercurio del plomo § 127, 7, α. Los resultados son exactos.

9. El óxido mercúrico del cúprico.

α. Separacion por el cianuro potásico

En esta separacion se procede como para la de la plata del cobre (§ 127, 4, β método *aa*.)

β. Separacion por el formiato sódico.

Cuando la disolucion no contiene clórido hídrico se echa en ella un esceso de este ácido que se satura poco á poco con la potasa; y despues se precipita el mercurio por el formiato sódico, segun el § 89, 2. El cobre se dosifica segun el § 90 en el líquido filtrado para separar el cloruro mercurioso.

10. El óxido mercúrico del óxido cádmico.

Como el óxido mercúrico del cúprico (procedimiento β.)

11. El óxido mercurioso de los óxidos plúmbico, cúprico, bismútico y cádmico.

a. Se transforma el óxido mercurioso en óxido mercúrico (§ 88), y se opera como queda dicho respecto de este último.

b. Se echa en la solucion diluida clórido hídrico hasta que no produzca mas precipitado; el cual despues de formado se dosifica segun el § 89, 2. Todos los demas metales se hallan en el líquido filtrado. Cuando la disolucion contiene plomo se debe operar como para separar la plata de este metal, (§ 127, 2, α.)

Cuando los compuestos que se quieren analizar son insolubles en agua se los disuelve en frio en el ácido nítrico diluido.

12. El óxido mercurioso del mercúrico.

α. Los dos están en disolucion.

Se diluye fuertemente el líquido y se le echa clórido hídrico hasta que deje de dar precipitado, el cual está formado de cloruro mercurioso: se deja sedimentar y se echa el precipitado en un filtro pesado de antemano, se seca á 100° y se pesa. El óxido mercúrico que se halla en el líquido filtrado se dosifica segun el § 89.

β. Los dos se hallan empeñados en una combinacion insoluble.

Se la trata en frio por el ácido nítrico muy diluido hasta que se disuelva, y al líquido se le aplica el procedimiento indicado en α.

En los dos casos los resultados son satisfactorios cuando se opera con precaucion: sin embargo observarémos que en general se obtienen cantidades algo escasas respecto del óxido mercurioso y un poco escesivas para el mercúrico.

13. El óxido plúmbico del bismútico.

α. Separacion por el ácido sulfúrico.

Se echa en la disolucion un esceso de ácido sulfúrico puro, con el que se evapora hasta que este último empieza á volatilizarse, se deja enfriar, se diluye en agua y se separa inmediatamente por filtracion el sulfato plúmbico insoluble, el cual se dosifica segun el § 87, 2 a. En el líquido filtrado se halla el sulfato bismútico cuyo metal se precipita segun el § 91, 1, c. (V. la exactitud de este método en el § 87, 2 *a*.)

β. Separacion por calcinacion.

Se practica como la de la plata del mercurio (§ 127, 1, γ.) Este método es cómodo principalmente cuando los dos metales constituyen una aleacion. Es necesario tener cuidado de no elevar demasiado la temperatura para que no se volatilice nada del plomo, sin dejar por esto de calentarlo por bastante tiempo á fin de que no quede bismuto en el residuo. El bismuto se dosifica por pérdida ó recogiendo el clórure bismútico que se volatiliza en agua cargada de clórido hídrico, en la que se dosifica segun el § 91.

β. Separacion por el plomo metálico.

Se precipita la solucion por el carbonato amónico, se lavan bien despues los carbonatos precipitados, y se los disuelve en ácido acético. Se echa la solucion en un frasco de tapon esmerilado, se añade una barrita de plomo de peso conocido y se llena el frasco casi enteramente de agua, de modo que quede cubierta del todo la barra: se tapa el frasco y se le abandona por doce horas cuidando de agitarle de cuando en cuando. Pasado este tiempo, se hallará todo el bismuto precipitado sobre el plomo. Se le desprende y se echa en un filtro en el que se lava bien, y despues se le disuelve en ácido nítrico: se evapora hasta sequedad esta disolucion y se dosifica en ella el bismuto segun el § 91. En el líquido filtrado se dosifica el plomo segun el § 87, teniendo cuidado de restar de la cantidad de plomo hallado la que ha perdido la barrita durante la reaccion. (Ullgren.)

14. El óxido plúmbico de los óxidos cúprico y cádmico.

α. Separacion por el cianuro potásico.

Se procede como para separar el óxido plúmbico del argéntico. (§ 127,2, *α.*)

β. separacion por el ácido sulfúrico.

Lo mismo que para separar el óxido plúmbico del mercúrico (§ 127, 7, *γ.*)

15. El óxido bismútico del cúprico.

α. separacion por el cianuro potásico.

Como el óxido plúmbico del cúprico (§ 127, 14.)

β. separacion por calcinacion.

Como la del mercurio del cobre (§ 127, 6.) Este método es aplicable muy particularmente á las aleaciones. (Compárese con el del § 127, 13, *β.*)

γ. separacion por el amoniaco.

Se echa un poco de cloruro amónico en el líquido y se añade gota á gota y con lentitud amoniaco diluido en agua; por cuyo tratamiento el bismuto se precipita en forma de sal básica quedando el cobre disuelto en estado de sal doble cúprico-amónica (Berzelius). Se lava el precipitado bismútico con amoniaco diluido y se le disuelve en ácido nítrico, en el cual se dosifica el bismuto segun el § 91. El cobre se dosifica en su solucion amoniacal segun el § 90, 1, *α*, *β*.

16. El óxido bismútico del cádmico.

Se los separa por medio del cianuro potásico como el óxido plúmbico del cádmico (§ 127, 14, *α.*)

17. El óxido cúprico del cádmico.

Se separan tambien por el cianuro potásico como el óxido cúprico del argéntico (§ 127,4, *β aa.*)

18. Todos los metales del quinto grupo, unos de otros.

Se echa en la solucion diluida carbonato potásico y despues un esceso de cianuro de esta misma base. Se pone todo en digestion á un calor suave por algun tiempo y se filtra. En el filtro se obtendrá una mezcla de los carbonatos plúmbico y bismútico que contienen algo de álcali; y se dosificarán estos metales segun el § 127, 13.

A la solucion se añade un esceso de ácido nítrico diluido, y se recoje sobre un filtro el cianuro argéntico, que se dosifica segun el § 86, 3.

Se vuelve á echar en el líquido filtrado carbonato potásico hasta neutralizarle, despues cianuro potásico, y se hace pasar por esta mezcla un esceso de súlfido hídrico. Para redisolver el sulfuro cúprico que pueda haberse precipitado, se añade al líquido una nueva porcion de sulfuro potásico, y se filtra á fin de separar los sulfuros mercúrico y cádmico precipitados de la solucion en la que se halla todo el cobre, el cual se dosifica segun el § 127, 4. Los sulfuros mercúrico y cádmico se separan uno de otro por el método indicado en el § 127, 10.

SESTO GRUPO.

Óxidos aúrico, platínico, estañoso, estañico, antimónico; ácidos arsenioso y arsénico.

I. Separacion de los óxidos del sesto grupo de los de los otros cuatro primeros.

§ 128.

a. Todos los óxidos del sesto grupo de los de los cuatro primeros.

a. Se hace pasar un esceso de súlfido hídrico por la solucion y se filtra para recojer los sulfuros precipitados correspondientes á los óxidos del sesto grupo.

Aquí se deben tener presentes las observaciones hechas al § 126, *a* α y γ. Hay metales del sesto grupo que no se precipitan sino en ciertas circunstancias que se han enumerado en el capítulo IV. Nos contentaremos con observar aquí con M. Wohler que el ácido arsénico no puede separarse del óxido cúprico por el súlfido hídrico ni aun en presencia de un gran esceso de ácido, y que se precipita siempre una cantidad mayor ó menor de cobre unido con el súlfido arsénico, formando el compuesto Cu_2S, As_2S_5. Por consiguiente siempre que estos dos compuestos se hallen en el mismo líquido es necesario calentarle primero con ácido sulfuroso para hacer pasar al estado de ácido arsenioso el ácido arsénico. Hasta tanto no se puede tratar la solucion con el súlfido hídrico.

β. A veces es mas cómodo separar los metales del sesto grupo de los del tercero y cuarto, utilizando la propiedad que tienen los sulfuros alcalinos de disolver los sulfuros del primer grupo y no los hidratos cróm̃ico y alumínico, como tampoco los sulfuros de los metales del cuarto grupo. La operacion se continúa segun el § 129, *a* β. Este método no puede emplearse cuando la mezcla contiene níquel.

b. Uno de los óxidos del sesto grupo, de todos los de los cuatro primeros grupos.

1. Cuando el oro está unido: α, en forma de aleacion con los metales del cuarto grupo, es fácil separarle tratando la aleacion por el ácido nítrico que disuelve todos estos metales á escepcion del oro. En caso β de que el oro esté unido en forma de óxido con los óxidos de los metales de los cuatro primeros grupos, hay que descomponerle segun el § 93, por medio del ácido oxálico que los separa fácilmente, en una solucion ácida, de todas las bases metales. En este caso es necesario echar en el líquido una cantidad suficiente de clórido hídrico para tener en disolucion ó impedir la formacion de todas las sales metálicas que podrian precipitarse con el oro metálico.

2. El *platino* se puede separar de todos los metales de los cuatro primeros grupos, cuyos cloruros se disuelven en el alcohol, precipitándolos por el cloruro amónico segun el § 91. (V. tambien en el § 129,*b*, la separacion del platino de los metales del quinto grupo.)

3. El *estaño* y el *antimonio* de todos los metales del cuarto grupo: α cuando están aleados en estado metálico, tratando la mezcla por el ácido nítrico que transforma el estaño y el antimonio en óxidos insolubles, y que disuelve todos los demas metales. Los resultados que se obtienen por este método no son enteramente exactos, especialmente cuando la mezcla contiene antimonio del que siempre queda alguna parte en disolucion. β. De su union con los metales cuyos cloruros son fijos, porque siendo volátiles el cloruro estánico y el clórido antimónico, hasta calentar en una corriente de cloro la mezcla de todos metales para que se separen los dos primeros, al paso que los cloruros fijos de los otros quedan en el residuo. V. el § 127, 1 γ en cuanto á la volatilizacion del cloruro estánico y del clórido antimónico, como tambien respecto del modo de recojerlos en clórido hídrico diluido.

4. En ciertos casos es fácil separar con ventaja el arsénico de los óxidos del cuarto grupo, etc., aplicando á esta mezcla el procedimiento del § 129,7 α. Este

método no es aplicable á la análisis de las combinaciones de la alúmina con los ácidos arsenicales.

El ácido arsénico se puede separar fácilmente por medio del sulfúrico de los óxidos barítico, estróncico y cálcico. Para separar completamente los dos últimos se debe añadir alcool al líquido. Conviene disolver en el clórido hídrico el compuesto que se quiere analizar antes de añadir el ácido sulfúrico. En caso de que la sal no sea soluble en el clórido hídrico, se debe pulverizar sutilmente, hervirla por algun tiempo con ácido sulfúrico concentrado y continuar la operacion como hemos dicho arriba.

El ácido arsénico se puede dosificar por pérdida directamente tratando el líquido filtrado por el súlfido hídrico.

El arsenito barítico se puede descomponer directamente por el ácido sulfúrico, pero no los arsenitos estróncico y cálcico, los cuales es preciso transformar antes en arseniatos, evaporándolos repetidas veces hasta sequedad con ácido nítrico y calcinando suavemente el residuo de la evaporacion.

II. Separacion de los óxidos del sesto grupo de los del quinto.

§ 129.

a. Todos los óxidos del sesto grupo de los del quinto.

Este procedimiento de separacion está fundado en la solubilidad de los sulfuros de los metales del sesto grupo en los sulfuros alcalinos, y en la insolubilidad de los sulfuros del quinto grupo en este reactivo. Por lo general se echa mano del sulfidrato amónico para efectuar esta disolucion. Cuando en la mezcla haya sulfuro estañoso, es necesario que el sulfidrato amónico contenga un esceso de azufre formado por la descomposicion parcial de esta sal ó debido á una pequeña adicion de flores de azufre. Si la mezcla contiene cobre se sustituye el sulfidrato potásico, el cual disuelve un poco de sulfuro cúprico. El sulfuro potásico no se puede emplear cuando existe mercurio en la solucion, porque este compuesto disuelve el sulfuro mercúrico.

Hay dos procedimientos por medio de los cuales podemos efectuar la separacion de los metales que nos ocupan: nosotros espondremos los dos porque segun los casos es mas cómodo uno ú otro de ellos.

α. Se acidula la disolucion, de la que se precipitan por el súlfido hídrico los óxidos de los dos grupos: despues se tratan los sulfuros precipitados por el sulfidrato amónico ó el potásico segun la naturaleza de los metales de que se componen.

β. Se neutraliza la solucion con amoniaco ó con potasa conforme el caso que nos ocupe y despues se añade un esceso de sulfidrato amónico ó potásico: en uno y otro caso no se debe filtrar sino d espues de una larga digestion. Cuando la sustancia que se analiza es sólida, suele ser con frecuencia lo mejor fundirla con un esceso de polisulfuro potásico. La masa fundida se trata por agua con lo que todos los sulfuros del sesto grupo se disuelven, mientras que los del quinto quedan sin disolver.

Como M. Brunner ha probado que por medio de este método no se puede separar completamente el cobre del arsénico, es necesario tratar estos dos metales segun el 129, *b*, 7 § *a*.

b. Un óxido del sesto grupo de los del quinto.

1. El oro de la plata.

Este método solo es aplicable á las aleaciones. Antes de proceder á la separacion de estos dos metales recordemos algunos de los caractéres de las aleaciones de oro y de plata.

aa. Cuando se disuelve en el agua régia una aleacion que contiene menos de 15 por 100 de plata, todo el oro se disuelve, y la plata queda insoluble en forma de cloruro argéntico.

bb. Si la aleacion contiene mas de 15 por 100 de plata, el cloruro argéntico liberta del contacto del ácido una parte de la aleacion, por lo que el oro no se disuelve enteramente.

cc. En una aleacion que contenga 80 por 100 ó mas de plata, tratada por el ácido nítrico, permanece insoluble todo el oro, al paso que toda la plata se disuelve.

dd. En el caso de que la aleacion contenga menos de 80 por 100 de plata, el ácido nítrico no disuelve esta en totalidad.

Basta tener en cuenta estas tres condiciones de disolucion, para deducir que hay tres métodos de separacion aplicables á estas tres diferentes aleaciones.

α. La aleacion contiene menos de 15 por 100 de plata. Se trata segun *aa*.

β. La aleacion contiene mas de 80 por 100 de plata. Se trata segun *cc*.

γ. La aleacion contiene entre 15 y 80 por 100 de plata. Se funde en un crisol de porcelana con tres partes de plomo puro y se disuelve esta aleacion en el ácido nítrico. El oro quedará intacto mientras que el ácido disolverá toda la plata y el plomo, los cuales se separan despues segun el § 127.

Estos principios se aplican en grandes las casas de moneda y en los ensayes de los objetos de oro y plata.

2. El oro del cobre, del bismuto y del cadmio.

Se reduce el oro por el ácido oxálico (§ 61, 8.ª), y en el líquido filtrado se dosifican los demas metales.

3. El oro del mercurio.

Se pueden separar estos dos metales cuando están unidos, bien sea en forma de aleacion, ó de otra cualquiera combinacion, mas ó ménos íntima. Despues se destila el mercurio por diferencia ó recojiéndole, § 89.

4. El oro, del plomo y del bismuto.

Siempre que estos tres metales están juntos en la misma disolucion se pueden separar con el cloruro potásico precisamente lo mismo que se practica para separar el mercurio del plomo y del bismuto, segun el § 127, 7 *a*. El cloruro potásico se descompone fácilmente con el ácido nítrico: luego que todo el cuerpo hídrico se ha desprendido, se destila el oro en la solucion segun uno de los métodos del § 93.

Nota á 2-4. Se puede estraer fácilmente el oro de sus aleaciones con el cobre, el bismuto, el cadmio, el mercurio y el plomo, tratándolas por el ácido nítrico: cuyo procedimiento no es aplicable á todas aleaciones sino cuando no contienen gran cantidad oro.

5. El platino, de los metales del quinto grupo.

6. Por lo general puede separarse el platino de estos metales tratando la aleacion por el ácido nítrico que la disuelve toda menos el platino. Sin embargo hay

muchos metales como la plata, por ejemplo, que comunican al platino con quien están aleados, la propiedad de disolverse en el ácido nítrico. Siempre que metales dotados de esta propiedad estén unidos con el platino y sean solubles en el ácido sulfúrico concentrado é hirviendo, basta tratar con dicho ácido la aleacion para que se separe el platino en estado insoluble.

β. El platino, segun hemos visto en el § 94, se puede separar de los metales cuyos cloruros son solubles en alcool echando cloruro amónico en su disolucion.

6. El estaño y el antimonio, de los metales del quinto grupo.

En sus aleaciones.

α. Los dos primeros pueden separarse de *todos* los demas por el ácido nítrico, § 128, *b*, 3 α. Este método no es muy exacto para analizar las aleaciones de cobre y de estaño, porque el óxido estáñico retiene siempre algo de óxido cúprico. Tampo es aplicable con buen éxito á las aleaciones de antimonio, por la razon espresada en el § 128, *b*, 3, α.

Sin embargo se puede emplear este método con utilidad para analizar las aleaciones de antimonio y estaño cuando contienen poca cantidad de estos metales, y por otra parte es muy usado en ellas por ser mucho mas cómodo. Siempre que tales aleaciones contengan mucho antimonio y estaño se deben tratar segun β.

β. *De los metales cuyos cloruros son fijos*, por el cloro: § 128, *b*, 3, β.

7. El arsénico de los metales del quinto grupo.

α. Se funde el compuesto con dos partes de carbonato sódico y dos y media de nitrato potásico y despues se trata el residuo con agua, la cual disuelve todo el arsénico en forma de arseniato. El residuo insoluble contiene los óxidos metálicos que no se pueden pesar directamente, porque casi todos retienen cierta cantidad de álcali.

β. El arsénico se puede separar como el estaño y el antimonio (§ 128, *b*, 3 β de los metales cuyos cloruros son fijos, calentándolos á ellos ó á sus sulfuros en una corriente de cloro seco. (§ 127, 1, γ.) Debemos sin embargo observar que las aleaciones arseníferas son tan difíciles de descomponer por este método que casi siempre se emplean otros procedimientos para realizarlas.

γ. El plomo es bien fácil de separar del arsénico. Para ello se disuelve la combinacion en el ácido nítrico y se precipita por el sulfúrico y el alcool, (§ 87) ó bien se pulveriza finamente y se hierve por mucho tiempo con ácido sulfúrico. Entonces el arsénico se dosifica por pérdida ó por medio del súlfido hídrico en el líquido filtrado.

H. Separacion de los óxidos del sesto grupo entre sí.

§ 130.

1. El oro, del platino.

Se transforman estos dos metales en cloruros y se precipita de su solucion ácida (§ 94): el platino por mediodel cloruro potásico, y el oro en el líquido filtrado por medio del sulfato ferroso (§ 93.)

2. El oro y el platino, del estaño, el antimonio y el arsénico.

Se calientan las aleaciones de estos metales, ó bien sus sulfuros, en una corrien-

to de cobre, el cual no altera al oro y al platino, al paso que los cloruros de los otros metales disueltos y con él para el agua, donde se los recoge (§ 127, 1, 2.)

3. El estaño, del antimonio.

a. Estan en aleacion.

α. Separacion por el clórido hídrico.

Se pulveriza la aleacion lo mas finamente que se pueda y tomando un peso dado de ella se calienta con clórido hídrico, añadiendo despues á la mezcla una solucion de clorato potásico hasta que todo se haya disuelto.

Se echa esta solucion en un balon con una lámina de cinc bien limpia: se hace llegar el hidrógeno que se desprende del aparato, primero á un frasco pequeño de tócion mediado de agua, y despues á un tubo de bolas de Liebig (§ 141), el cual se llena con una solucion de nitrato argéntico amoniacal. Luego que cesa el desprendimiento de gas, se desmonta el aparato, se pasa del balon la lámina de cinc, que se limpia lo mejor que sea posible del estaño y el antimonio que se han precipitado sobre ella, y se reunen el contenido en el balon. Se deja sedimentar, y los metales precipitados se separan lavando por decantacion la solucion clara apurándola cuanto se pueda.

Tenemos, pues en el balon todo el estaño, casi todo el antimonio y un poco de la cobre de que, en el aparato de Liebig se encuentra un polvo negro que es un antimoniuro argéntico, en cuyo líquido clórido hídrico en el balon que se reune nuevamente con el agua de lavar y con el aparato de bolas, en donde se han dejado lavar, y se calienta hasta que todo el estaño se haya disuelto. Cuando el líquido está frio, se filtra para separar la solucion de cloruro estañoso del puntos metálicos insolubles, el cual se lava primero con clórido hídrico diluido y despues con agua, desecándole en seguida y pesándole. Sus caractéres pueden verse en el § 94, c. El estaño se dosifica en el líquido filtrado por medio del sulfido hídrico (§ 128.)

Se echa sobre un filtro el contenido del aparato de bolas y se lava el antimoniuro argéntico, en el que se dosifica el antimonio segun el § 129. La segunda lixiviacion del metal se añade á la primera.

β. Separacion por el estaño metálico.

Despues de efectuar la disolucion de la aleacion como en α se añade al líquido una cantidad de ácido clorídrico diluido y se calienta por muchas horas después de introducir en él una lámina de estaño puro. Entonces todo el antimonio se precipita en forma de polvo negro mientras que el cloruro estáñico pasa á cloruro estañoso. Se desprende el antimonio de la lámina de estaño con el clórido hídrico muy diluido: se recoge sobre un filtro pesado de antemano, lavando, secando y se pesa. El estaño se dosifica por diferencia.

b. Estan en disolucion.

α. Cuando el líquido contiene ácido nítrico se le debe privar de él *completamente* evaporándole con clórido hídrico: esta evaporacion se debe hacer á un calor muy suave para que no se volatilice cloruro estánnico. La operacion se continúa segun *a*, *α*.

β. Se precipitan los dos metales en forma de sulfuros los cuales se pesan en

seguida: se disuelven á un calor suave en el clórido hídrico adicionado con clorato potásico, y se continúa la operacion segun α, β.

Este último método no se puede practicar sino cuando se conoce bien el grado de sulfuracion de los dos metales precipitados y no contienen azufre libre.

4. El estaño, del arsénico.

a. Los dos estan en estado metálico.

Se opera esta separacion lo mismo que la del estaño del antimonio § 130, 3, a, α Despues de tratar con el clórido hídrico los metales precipitados pueden ocurrir dos casos, á saber:

α. El líquido contenido en el balon está claro.

En este caso todo el arsénico se ha desprendido en estado de arseniuro hídrico. Se filtra el contenido en el tubo de bolas, y se disuelve en el ácido nítrico la plata precipitada que solo contiene indicios de arsénico, cuya mayor parte está en disolucion en estado de ácido arsenioso: se reune despues esta solucion con el líquido filtrado y se separa el arsénico de la plata echando clórido hídrico en la mezcla.

El estaño se dosifica por diferencia ó segun el § 110, 3, a, α.

β. Queda en el balon un polvo negro insoluble.

Este polvo es arsénico metálico. Se filtra para recojer este metal, el cual se lava, se seca y se pesa. Su peso se añade al del arsénico hallado en el tubo de bolas, y que se dosifica segun α. Lo que hemos dicho respecto del estaño en α es tambien aplicable á este caso.

b. Los dos estan en disolucion.

Si el líquido contiene ácido nítrico se evapora á un calor suave con clórido hídrico para quitarsele y se continúa la operacion como en a.

5. El óxido estañoso, del estáñico.

Como estos dos óxidos no se pueden separar haciendo que el uno se precipite y el otro quede en disolucion, hay que recurrir á los métodos de dosificacion indirecta.

Se pesan dos distintas porciones del líquido en que se hallan mezclados los dos óxidos ó los dos cloruros: en la una se dosifica todo el estaño por completo (§ 96), y en la otra se va echando gota á gota un grande esceso de una solucion diluida y caliente de cloruro mercúrico que se acidifica con clórido hídrico. Entonces se precipita una cantidad de cloruro mercurioso que corresponde exactamente á la del óxido estañoso contenido en la mezcla: se recoje en un filtro el precipitado, cuyo peso se determina segun el § 89. Por los datos que suministren estas dos esperiencias es fácil calcular cuanto óxido estañoso y estáñico hay en la mezcla (H. Rosse.)

6. El antimonio, del arsénico.

La separacion de estos dos metales es un problema que aun no se ha resuelto completamente. Los mejores procedimientos de análisis son los siguientes.

a. Los dos metales estan aleados.

Se pone la aleacion en la bola central de un tubo y se cubre con una mezcla de cloruro y de carbonato sódico: se adapta en seguida á este tubo un aparato de donde se desprenda ácido carbónico seco, y se calienta la mezcla al principio suavemente y despues todo lo mas que se pueda, hasta que no se desprenda el me-

nar olor arsenical. Conviene no respirar los vapores que se desprenden del tubos y que es bueno recibir en un balon en el que se sublima el arsénico. Luego que el tubo está frio, se llena de agua que disuelve toda la masa salina, y se deja en el tubo el antimonio metálico con el que se pesa despues de lavarle y secarle bien. El arsenico se dosifica por diferencia y resultan siempre cantidades algo inferiores á lo que deben ser. Si se fundiese en una corriente de gas hidrógeno ó de ácido carbónico la aleacion sola sin auxilio de sales fusibles, se obtendrian resultados muy inexactos debidos á la volatilizacion de parte del antimonio.

b. Los dos metales estan en disolucion.

Bolareus es el que ha propuesto el mejor método de dosificacion para este caso. Se transforman los dos metales en sulfuros, se lavan y se les añade juntamente con el filtro una cantidad de nitrato plúmbico neutro y pulverizado igual á su volúmen, y casi otra tanta agua. Se hierve todo en una cápsula de porcelana, sin dejar de menearlo, reemplazando el agua que se evapora, hasta que la masa se vuelva de color pardo oscuro y entonces se filtra: el residuo contiene todo el antimonio en forma de óxido y de sulfo-antimoniuro plúmbicos, como tambien parte del arsénico en estado de sulfo-arsenito plúmbico. El resto del arsenico queda en el líquido filtrado juntamente con el exceso de nitrato plúmbico empleado. El arsénico se dosifica segun el § 129 *a*, ó § 129, *b*, 7.

M. Bolareus quiere que se precipite el plomo en el líquido filtrado por medio del carbonato amónico; y el arsénico que se sólida le deja: mas nosotros no os podido obtener resultados exactos. Volviendo á la análisis diremos, que para estraer del residuo el resto del arsénico hay que ponerle en digestion con el amoniaco, el cual descompone el sulfo-arsenito plúmbico y disuelve el sólido arsenioso. Esta disolucion se descompone, se filtra y se añade á la ya obtenida esta nueva cantidad de sólido arsenioso. El antimonio se separa del plomo en el residuo, con arreglo al § 129, *a*.

7. El ácido arsenioso, del ácido arsénico.

Cuando se hallan los dos ácidos del arsenico en el mismo líquido, y se quieren saber sus proporciones, hay que emplear el procedimiento siguiente que aunque indirecto da resultados muy satisfactorios.

a. Se toma una parte de la solucion, cuyo ácido arsénico se reduce á arsenioso por medio del ácido sulfuroso, y despues se dosifica todo el arsénico que se halla en ella pesándole en forma de sólido arsenioso (§ 97.)

b. En otra porcion de líquido de peso conocido se dosifica el ácido arsenioso del modo siguiente. Se echa un poco de disolucion de añil hasta que adquiera un color azul bien marcado y se añade otra cantidad pesada ó medida de disolucion de hipoclorito cálcico cuya proporcion de cloro nos es conocida; teniendo cuidado de hacer la adicion gota á gota hasta que el líquido se decolore. Los detalles de esta operacion pueden verse en el § 137, *a*, donde hablamos de la cloruretria.

Como conocemos la cantidad de disolucion de hipoclorito cálcico y por consiguiente de cloro empleado en transformar en ácido arsénico el ácido arsenioso contenido en el líquido, es fácil saber la cantidad de ácido arsenioso que hay en él, puesto que se sabe que son necesarios dos equivalentes de cloro para transformar uno de ácido arsenioso en ácido arsénico, como lo espresa la ecuacion $2Cl + 2HO + AsO_3 = AsO_5 + 2CH$. Transformando en seguida el ácido arsenioso hallado en sulfido arsenioso que se resta del total de esta sal dosificada en otra

porcion del líquido, la diferencia corresponderá al ácido arsénico que se hallaba con él.

8. El antimonio, del arsénico y del estaño.

Siempre que se hallen juntos estos tres metales, el mejor medio de separarlos es el siguiente, que es enteramente en cuanto á su primera parte el mismo que el del § 130, 3 *a*, *α*. Despues que se hierven con clórido hídrico los metales precipitados se obtiene una solucion que contiene todo el estaño, y algunas veces un lijero precipitado formado de antimonio y de arsénico no descompuestos. Se filtra y se lava el precipitado, primero con agua acidulada con clórido hídrico y despues con agua pura: en seguida se seca y se pesa. El arsénico se separa del antimonio segun el § 130, 6, *a*: el estaño se dosifica en el líquido filtrado segun el § 130, 3, *a*, *α*.

Se echa sobre un filtro el contenido del tubo de bolas y se lava bien el precipitado, el cual sirve para dosificar el antimonio, mientras que todo el arsénico se encuentra en el líquido filtrado: esta separacion no es enteramente completa, porque el precipitado que se halla en el tubo de bolas retiene indicios de arsénico; pero tan pequeño error puede despreciarse, porque este procedimiento de análisis es bastante complicado para que pueda dar resultados absolutamente verdaderos.

Las fórmulas siguientes espresan el modo de descomposicion del arseniuro y antimoniuro hídrico, en contacto del nitrato argéntico.

$$6\,(AgO, NO_5) + AsH_3 = 6Ag + AsO_5 + 3HO + 6NO_5$$
$$3\,(AgO, NO_5 + SbH_3 = Ag_3\,Sb + 3HO + 3NO_5$$

II. Separacion de los ácidos entre sí.

Hemos dado por sentado para todos los procedimientos de análisis que vamos á estudiar que los ácidos están libres ó combinados con los álcalis. V. lo que ya se ha dicho en la pág. 168.

Primer grupo.

Ácidos arsenioso, arsénico, crómico, sulfúrico, fosfórico, bórico, oxálico, fluorídrico, silícico y carbónico.

§ 131.

1. Los ácidos arsenioso y arsénico, de todos los demás.

Haciendo pasar por el líquido súlfido hídrico se precipita todo el arsénico (§ 97) sin tocar á los demás ácidos. Cuando la mezcla contiene ácido crómico es necesario reducirle segun el § 99, antes de someterle á la corriente del súlfido hídrico, para evitar que se precipite azufre libre al mismo tiempo que el súlfido arsenioso.

2. El ácido sulfúrico de todos los otros ácidos.

Se diluye la solucion en agua y se acidula fuertemente con clórido hídrico, despues se añade cloruro barítico, se filtra y se dosifica el sulfato barítico segun el § 100: los demás ácidos quedan en disolucion.

3. El ácido crómico, del fosfórico.

Se precipita el ácido fosfórico por el sulfato magnésico segun el § 101, y el ácido crómico se dosifica segun el 99 en el líquido filtrado.

4. El ácido crómico del bórico.

Se reduce el primero segun el § 99; despues se separa el óxido crómico del bórico aplicándoles el método indicado en el § 102.

5. El ácido fosfórico, del ácido bórico.

Se destila primero el ácido fosfórico en esta disolucion, por medio del sulfato magnésico (§ 101, 1, *b*.), y despues en el líquido filtrado el ácido bórico segun el § 102.

6. Los ácidos fosfórico ó bórico, del ácido oxálico.

Se transforman en sales de base de álcalis, las cuales se calcinan: en el residuo no quedan mas que los ácidos fosfórico y bórico. El ácido oxálico se destila en otra porcion de la mezcla, segun el § 103, I, *b*.

7. El fluor del ácido silícico y de los silicatos.

α. *Método de Wœhler.*

Se pulveriza finamente la combinacion y despues de pesada se echa en un balon y se le añade ácido sulfúrico puro y concentrado: se tapa el balon con un corcho en el que se coloca un tubo lleno de cloruro cálcico, y se pesa todo con la mayor rapidez. El balon se calienta hasta que no se desprendan vapores de fluórido silícico, cuyas últimas porciones se arrojan del balon por medio de una bombilla: se deja enfriar y se repesa. La diferencia corresponde al peso del fluórido silícico desprendido. Conocido el valor de esta pérdida es fácil saber lo que contenia de fluor y de silicio; despues de lo cual se suma la cantidad hallada de este último con la que existe en el residuo tratado de ácido silícico. Para hacer que salga todo el gas del aparato es fácil modificarle de modo que no haya necesidad de la bomba que dejamos de indicar. Basta para esto introducir en el cuello otro tubo igual con otro que haga casi hasta el fondo del balon. Se aspira por el fluórido silícico con un tubo que contenga algodon cardado seco en su parte inferior y hámedo en la superior.

Cuando la combinacion contiene gran cantidad de fluor, pero no ácido silícico que pueda combinarse con él, hasta necesitar cuatro veces su peso de ácido silícico puro, que se toma en seguida del que resulta por el análisis.

β. *Método de M. Berzelius.*

aa. Se reduce á polvo sutilísimo la sustancia y se pesa: se toma una parte de este polvo y se funde á una alta temperatura y por bastante tiempo con cuatro partes de carbonato sódico, se lleva con agua la masa fundida, se sobresatura la solucion de ácido carbónico, se filtra y se lava el precipitado hasta que el agua de lavado no se manifieste fuertemente alcalina. Siempre que la sustancia contenga mucho ácido silícico es mejor analizarla segun *bb*.

En el caso en cuestion, en que no se trata sino de combinaciones que no contienen gran cantidad de ácido silícico, se encuentra en el precipitado todo este ácido, toda la alúmina, etc., al paso que la solucion solo contiene cloruros y carbonato sódicos: se la neutraliza con precaucion con el ácido hídrico y se abandona al contacto del aire por 24 horas en una capsula ó frio de desprender el ácido carbónico; cuya operacion puede abreviarse calentando ligeramente en una cacerola, cuidando de una vasija llena de pedazos cálcicos. En esta solucion se dosifica el fluórido hídrico segun el § 104, con una disolucion de cloruro cálcico y asegurarse perfectamente libre de carbonato amónico.

bb. Si la sustancia absorbe solamente su ácido silícico, no se precipita esta del todo cuando se analiza segun *aa*. En tal caso es preciso, segun M. Rammelsberg añadir al líquido filtrado y reunido con las aguas de lavado una disolucion de carbonato cálcico en el amoniaco y evaporarlo despues todo hasta sequedad. Tra-

tando este residuo por el agua se obtiene una disolucion de fluoruro sódico que no contiene el menor indicio de ácido silícico y que se trata segun *aa*. Se pesa la cantidad de ácido silícico retenido por el carbonato cíncico, y se añade á la que se ha dosificado directamente.

Todos los silicatos fluorados que contienen mucha cal no se descomponen totalmente fundiéndolos con el carbonato sódico, lo cual es preciso tener en cuenta cuando se analizan.

8. Los fluoruros, los silicatos y los fosfatos entre sí.

Estos compuestos que se encuentran frecuentemente en la naturaleza, pueden tratarse, segun el § 131, 7, α ó β, *aa*. Cuando se emplea este último método no es siempre completa la descomposicion, ó por lo menos no se pueden llegar á separar enteramente los principios del fosfato cálcico fundiéndole con carbonato sódico. Despues de precipitar el ácido silícico de la disolucion obtenida á consecuencia de este procedimiento, quedará en ella además del fluoruro y del carbonato, fosfato sódico, siempre que en la sustancia haya fosfatos. Es claro que aplicando á este líquido el procedimiento de dosificacion indicado arriba, se obtiene un precipitado formado de fluoruro y de fosfato cálcico: se calcina este precipitado, se pesa y se calienta despues con un esceso sensible de ácido sulfúrico puro, hasta que se haya desprendido todo el fluórido hídrico. En seguida se mezcla el residuo con alcool y se dosifica el sulfato cálcico insoluble segun el § 76, y el ácido fosfórico en el líquido filtrado segun el § 101, I, *b*. La pérdida corresponde al peso del fluor contenido en la combinacion.

9. El ácido silícico, de todos los ácidos, esceptuando el fluorídrico.

α, *En las combinaciones susceptibles de descomponerse por el clórido hídrico*. Se hierve la sustancia por mas ó menos tiempo con clórido hídrico hasta que se haya descompuesto: se evapora todo hasta sequedad segun el § 106, II, *b*, y el residuo se trata con agua, clórido hídrico ó ácido nítrico segun las circunstancias. Se filtra para separar el ácido silícico y en el líquido filtrado se dosifican los demás ácidos. Cuando la mezcla contiene ácido bórico, se hace esta evaporacion en un balon y se recojen en agua los vapores que se desprenden para evitar las pérdidas. Si la sustancia encierra carbonatos, se dosifica el ácido carbónico en una porcion separada.

β. *En las combinaciones que no se descomponen por el clórido hídrico*. Se desagrega la sustancia fundiéndola con algun álcali (§ 20), el residuo se trata directamente por el clórido hídrico ó por el ácido nítrico diluido, y la disolucion resultante segun α: ó se disuelve este residuo en agua y se precipita el ácido silícico de esta disolucion calentándola con bicarbonato amónico: se filtra, y en el líquido filtrado se dosifican los demás ácidos, y el silícico en el residuo con el que aparece mezclado y del que se le separa segun el § 106. Segun la naturaleza de las bases y la cantidad de ácido silícico que contienen las sustancias analizables se hace uso de uno ú otro de estos dos métodos.

10. El ácido carbónico, de los demás ácidos.

Como los compuestos de ácido carbónico tratados por ácidos mas fuertes que él se descomponen quedando en libertad el ácido carbónico, es claro que no puede ejercer la menor influencia la presencia de los carbonatos en una mezcla de sales, sobre la dosificacion de la mayor parte de los demás ácidos. Y como por otro lado el modo mas sencillo de dosificar el ácido carbónico es por pérdida, se deja co-

saber que se puede determinar muy bien su peso cuando se halla en presencia de otros ácidos no volátiles. Por consiguiente, cuando se tengan que tratar combinaciones formadas de carbonatos, fosfatos, sulfatos, etc., se tomará una parte para desalojar en ella el ácido carbónico, y otra para determinar todos los demas ácidos.

En una mezcla de fluoruros y de carbonatos, se debe tener mucho cuidado de no desalojar nunca el ácido carbónico por medio del sulfúrico ó del clorídrico, porque podrian tambien hacer desprender fluórido hídrico junto con aquel: por lo que en semejante caso se deberá emplear otro ácido débil, como el cítrico, el tartrico ú otro semejante.

Siempre que tengamos, como sucede con frecuencia en los análisis, un precipitado de carbonato y fluoruro calcico mezclados, se separarán uno de otro por medio del ácido acético. En seguida, se echa alcool, se filtra y se lava el precipitado con este líquido.

Segundo caso.

Cloruro hídrico, bromuro hídrico, yódido hídrico, cianuro hídrico y sulfido hídrico.

I. Separacion de los ácidos del segundo grupo de los del primero.

§ 132.

a. Todos los ácidos del segundo grupo de los del primero.

Se echa ácido nítrico en la disolucion ácida en agua y despues nitrato argentico en exceso, y se filtra para aislar los precipitados de cloruro, bromuro, yoduro, etc., argentinos. En la disolucion quedan todos los ácidos del primer grupo, porque sus sales argénticas son solubles en agua ó en el ácido nítrico.

Si en la mezcla que se analiza, cualquiera que sea su naturaleza, hay ácido carbónico, es preciso hacer una dosificacion especial para él.

b. Uno de los ácidos del segundo grupo de su union con otro del primero.

Como para la dosificacion ulterior de los ácidos del segundo grupo, no es cómodo tenerlos todos reunidos bajo la forma de una combinacion argentica insoluble, se procura siempre que es posible no emplear el procedimiento *a*, es decir, siempre que no haya *precision* de separar entre sí muchos ácidos del segundo grupo; y se adopta seguir en tal caso uno ú otro de los procedimientos siguientes.

1. *El ácido sulfúrico* se separa de su union con los ácidos del segundo grupo tratando la mezcla enteramente segun el § 131, 2, con la diferencia de que se sustituye el nitrato al cloruro barítico.

2. *El ácido fosfórico* se precipita por el nitrato magnésico en presencia del amoniaco y del nitrato amónico, § 101, I, *b*.

En el líquido filtrado existen todos los ácidos del segundo grupo.

3. *El ácido oxálico* se precipita fácilmente por el nitrato cálcico.

4. *El sulfido hídrico* puede separarse de los ácidos del primer grupo, tanto por medio del nitrato argéntico, como por el nitrato cúprico y el ácido arsenioso.

Continuacion.

Para la análisis de los *sulfuros alcalinos*, vamos á consagrar aquí un artículo especial, porque bien se hayan preparado por la vía húmeda ó por la vía seca á un débil calor, contienen hiposulfitos y aun algunas veces sulfatos.

Se pone el líquido en un frasco con tapon esmerilado y se echa sobre él un exceso

de acetato cíncico neutro; se deja sedimentar, se filtra impidiendo cuanto se pueda el contacto del aire, y se lava rápidamente con agua hervida ya fria; en seguida se dosifica el azufre que hay en el precipitado segun el § 111. En el líquido filtrado se echa un esceso de una solucion muy diluida de nitrato argéntico y se calienta por bastante tiempo, por cuyo medio se destruye el acido hiposulfuroso, dividiéndose en dos partes de las que una cede su oxígeno á la otra y la transforma en ácido sulfúrico, absorviendo tambien el oxígeno de un equivalente de óxido argéntico. El azufre procedente de la descomposicion del ácido hiposulfuroso se une á la plata desoxidada y forma con ella sulfuro argéntico que se precipita. La ecuacion siguiente esplica esta transformacion $KO, S_2O_2 + AgO\ NO_5 = KO, SO_3 + AgS + NO_5$. Se recoje el sulfuro argéntico precipitado y se dosifica segun el § 86.

No hay mas que duplicar el azufre hallado en el sulfuro para saber la cantidad de él, contenida en la mezcla en estado de hiposulfito. Se precipita con nitrato barítico el líquido separado del sulfuro argéntico y se determina segun el § 100, el peso del precipitado formado. Si la cantidad de azufre que se halla en esta nueva dosificacion es exactamente igual á la que se ha descubierto en el sulfuro argéntico, puede tenerse la seguridad de que no existia mas sulfato alcalino en el sulfuro analizado; pero en cambio todo el que se encuentre de mas corresponde al ácido sulfúrico que es fácil dosificar calculando en estado de tal ácido el esceso de azufre encontrado.

El alcali se dosifica en otra nueva porcion de sulfuro, que se trata con este objeto por el ácido sulfúrico con el que se evapora hasta sequedad.

II. Separacion de los ácidos del segundo grupo entre sí.

§ 133.

1. El cloro de su union con el bromo.

α. Separacion real.

Se precipita el líquido con el nitrato argéntico segun los §§ 107 y 108; se lava bien el precipitado, se deseca perfectamente, despues se le descompone tratándole por el ácido sulfúrico y el cinc metálico, por cuyo medio se obtiene una disolucion que contiene ácido sulfúrico y cloruro y bromuro cíncicos: se añade un esceso de agua de barita y se recoje en un filtro el precipitado, que está formado de sulfato barítico y de hidrato cíncico. El líquido filtrado se evapora hasta sequedad juntamente con las aguas de lacion, y el residuo de la evaporacion se trata por alcool absoluto que disuelvé el bromuro barítico sin tocar al cloruro: en cuyas combinaciones baríticas se dosifican el cloro y el bromo segun los § 107 y 108, (Henry). Los resultados son bastante satisfactorios.

β. Dosificacion indirecta.

Se precipita el líquido con nitrato argéntico. Se lava el precipitado, se funde y se pesa. Fundiendo nuevamente la mezcla del cloruro y bromuro argénticos, se toma una cantidad dada de ella y se introduce en la bola central de un tubo pesado de antemano, el que se deja enfriar y se vuelve á pesar procurando la mayor exactitud en estos pesos.

Se adapta en seguida el tubo á un aparato de donde se desprenda una corriente lenta de cloro seco y puro. Se calienta fuertemente la bola para fundir la sustancia meneándolade cuando en cuando á fin de renovar las superficies; y pasados

veinte minutos se quita el tubo de bola, se deja enfriar manteniéndole inclinado para que el aire pueda hacer salir el cloro, y acto continuo se pesa. Despues se le vuelve á esponer por diez minutos á una corriente de cloro con auxilio del calórico y se pesa de nuevo. Si estos últimos pesos son idénticos está terminada la análisis, en caso contrario hay que repetir la operacion hasta que los pesos no varien absolutamente. La pérdida que haya sufrido la mezcla sirve para calcular, segun mas adelante diremos, la cantidad de bromo contenido en el compuesto que se analiza.

2. El cloro, del yodo.

Para separar completamente uno de otro estos dos cuerpos no debemos valernos de ninguno de los métodos que ordinariamente se suelen aplicar, todos los cuales son inexactos, entre los que se cuentan, por ejemplo, la separacion de sus sales argénticas por el amoniaco y la precipitacion del yodo por una disolucion de cloruro cúprico en el ácido hídrico ó por una mezcla de sulfatos ferroso y cúprico. En el dia tenemos métodos de separacion más exactos que los anteriores: el mejor de ellos es el de α, *aa*.

α. Separacion real.

aa. Se echa en la disolucion de los dos cuerpos halógenos nitrato paládico (§ 109), el cual precipita todo el yodo, mientras que todo el cloro queda en el líquido en el que se dosifica segun el § 107 con nitrato argéntico: los resultados son exactos.

bb. Se echa en el líquido una disolucion de sulfato cúprico hecha en ácido sulfúrico, la cual precipita todo el yodo existente en forma de yoduro ó de yódato hídrico y deja todo el cloro hídrico en disolucion: se filtra y se lava el precipitado que se pesó despues de seco á 125° C. (Duflos). Nosotros creemos que seria mejor disolver este precipitado en el ácido nítrico muy diluido y precipitar el líquido con nitrato argéntico (§ 109).

β. Dosificacion indirecta.

Esta dosificacion es análoga á la del bromo en presencia del cloro; da resultados aun mas satisfactorios que aquella, porque la diferencia entre los pesos atómicos del yodo y del cloro es mucho mayor que entre los del bromo y el cloro.

3. El cloro, el bromo y el yodo entre sí.

Desde que conocemos las sales paládicas, nos es fácil separar exactamente el yodo del bromo y del cloro.

En la disolucion de estos tres cuerpos halógenos se precipita primero el yodo por el nitrato paládico (§ 109), y luego tratado por el nitrato argéntico el líquido filtrado, la reunion del yodo y del bromo á la vez, los cuales se separan en seguida por el método indirecto que hemos esplicado detalladamente en el § 113, 1, *β*.

4. El cianógeno, del cloro, el bromo ó el yodo.

a. Se precipita la disolucion de estos cuatro cuerpos por el nitrato argéntico y el precipitado se recoge sobre un filtro pesado de antemano y se desea en baño de maría hasta que no pierda nada de peso. Despues se toma una parte de él en la que se dosifica el cianógeno aplicando el método de análisis elemental orgánica. Restando de la sustancia empleada el cianógeno hallado, la diferencia nos da á conocer el peso del cloro, del bromo y del yodo.

β. Cuando tengamos en el mismo líquido ciánido y clórido hídricos, se puede dosificar cada uno de ellos precipitando una parte con nitrato argéntico, pesando el precipitado obtenido y agitando otra parte del líquido con óxido mercúrico hasta que desaparezca su olor. Se filtra, y el líquido filtrado se precipita con nitrato argéntico pesando en seguida el precipitado obtenido: la diferencia de peso resultante entre estos dos precipitados espresa refiriéndola por el cálculo á dos pesos iguales de disolucion, la cantidad de cianuro argéntico que se halla en el primero de estos precipitados. Este método se funda en que el nitrato argéntico no descompone el cianuro mercúrico.

5. El súlfido hídrico de los cuerpos halógenos.

α. Cuando en una disolucion haya súlfido hídrico libre con clórido, brómido ó yódido hídricos, ó bien con un yoduro, bromuro ó cloruro metálico, se echa una solucion acuosa de ácido arsenioso, y se dosifica el azufre en el precipitado, (§ 111) y los cuerpos halógenos en el líquido filtrado.

β. Si en el mismo líquido tenemos un sulfuro alcalino con un bromuro, yoduro ó cloruro alcalino, se añade primero una cantidad suficiente de arsénito potásico y despues un ligero esceso de ácido nítrico diluido, continuando la operacion como en α.

Facilmente se deja conocer que no es posible dosificar directamente el súlfido arsenioso, cuando el sulfuro está polisulfurado; siendo necesario en este caso dosificar por separado el azufre contenido en el súlfido arsenioso y el que se precipita con él.

Tercer grupo.

Ácidos nítrico y clórico.

I. Separacion de los ácidos del tercer grupo de los de los dos primeros.

§ 134.

No es absolutamente posible dar reglas generales para la separacion de compuestos que como los ácidos nítrico y clórico no pueden dosificarse directamente sino con suma dificultad, y nos vemos obligados á emplear un nuevo método de dosificacion casi para cada uno de los casos en que hay que separarlos de otros ácidos. Sucede con frecuencia cuando, por ejemplo, el ácido nítrico está mezclado con otro ácido, que hay que dosificar los dos juntos, despues el segundo solo y en seguida el ácido nítrico por diferencia. De esta manera podria analizarse una mezcla de los ácidos nítrico y sulfúrico pesando los dos juntos, despues de haberlos evaporado con una cantidad pesada de óxido plúmbico, ó bien valiéndose del método acidimétrico, descrito en el § 112, y precipitando en otra porcion del líquido el ácido sulfúrico por medio de la barita.

Otras veces se elimina el ácido estraño de la mezcla echando en ella una cantidad conocida de un nitrato para poder despues dosificar el ácido nítrico por uno de los métodos indicados en el § 112. Si se tuviese por ejemplo una mezcla de nitrato y de cloruro, podria separarse todo el cloro por medio de una cantidad pesada de nitrato argéntico y continuar en lo demas como hemos dicho arriba. Como al calcinar los cloratos se transforman en cloruros, se puede dosificar de este modo el ácido clórico en una mezcla que contenga muchos ácidos, que no es difícil dosificar en su presencia, puesto que el ácido clórico no forma sales insolubles.

En una mezcla de clorato y de cloruro, se precipita primero una parte de ella por el nitrato argéntico, y en seguida otra, despues de calcinarla: la diferencia de peso del cloruro argentico obtenido en el segundo caso sirve para calcular la cantidad de ácido clórico contenido en la mezcla.

II. Separacion de los ácidos del tercer grupo, unos de otros.

No tenemos todavia un procedimiento apropósito para separar el ácido nítrico del clórico, siendo por lo tanto necesario destruirlos juntos. Tambien es casi imposible determinar de antemano cuál será el método mas apropiado para cada uno de los infinitos casos que pueden presentarse.

APÉNDICE Á LA SEGUNDA PARTE DEL CAPITULO QUINTO.

I. ALCALIMETRIA.

Las potasas y las sosas del comercio son unas mezclas de carbonatos de estas bases con una cantidad mas ó menos considerable de materias estrañas. Su valor depende únicamente de la cantidad de álcali cáustico ó carbonatado que contienen, de manera que es absolutamente necesario conocer esta para poder apreciar su justo valor.

Se da el nombre de alcalimetria á la parte de la química analítica que trata del modo de dosificar las potasas y las sosas, por medio de procedimientos llamados alcalimétricos.

Describiremos los de estos métodos generalmente distintos, de los que el uno merece la preferencia por la prontitud y el otro por la exactitud de los resultados que suministra. (Comparese las esperiencias mencionadas en el núm. 67.)

A. Alcalimetría de Descroizilles y Gay-Lussac.

§ 138.

1. El método que vamos á describir se funda en que un equivalente de potasa, ó de sosa disuelto con otro de ácido sulfúrico para formar una sal neutra, ó en otras terminos, por 588,84 partes de potasa ó 390,9 de sosa, forma una sal neutra unendose con 1000,00 partes de ácido sulfúrico anhidro ó con 612,50 del hidratado.

Basta pues conocer la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para saturar un peso desconocido de sosa ó de potasa cáustica ó carbonatada, para calcular con facilidad la cantidad de esta misma. Cuando es que el problema inverso puede resolverse con la misma facilidad: es decir, que conocido el peso de cierta cantidad de álcali necesaria para saturar un peso desconocido de ácido sulfúrico puede hallarse este por el cálculo.

2. Como no se puede emplear el ácido sulfúrico saturado, ni tampoco monohidratado, es necesario diluirlo en agua. Hay dos medios de preparar el ácido sulfúrico diluido en una cantidad conocida de agua.

a. Se arroja un peso dado de hidrato de ácido sulfúrico puro en cierto número conocido de agua.

b. Se toma ácido sulfúrico diluido en una cantidad desconocida de agua y se determina despues la cantidad necesaria para neutralizar un peso dado de potasa ó de sosa.

M. Gay-Lussac usa el primer método, que no es muy espedito porque no es facil obtener hidrato de ácido sulfúrico enteramente puro. El método propuesto

la primera vez por M Otto, ofrece la comodidad de que se puede usar el ácido sulfúrico tal cual corre en el comercio, por lo cual le hemos adoptado nosotros.

3. Se puede dosificar el ácido sulfúrico que se emplea, ó bien en en peso ó en volúmen, por lo general se mide porque es mucho mas breve. Es facil medir el ácido con una campana graduada, como la que representa la fig. 39.

Fig. 39.

Para que no sea tan facil de romper este instrumento, se llena de cera todo el espacio comprendido entre el reservatorio y el tubo de instilacion contando desde su curvatura superior en cuyo punto para mayor seguridad, se le sujeta al reservatorio con un alambre delgado. Todas las campanas construidas en Paris ó hechas á su imitacion están graduadas de manera que el espacio comprendido entre cada dos rayas, corresponde exactamente á medio centímetro cúbico. Por lo general cada grado, ó sea medio centímetro cúbico cabe 8 gotas de las que pueden salir por el pico del tubo estrecho.

Para poder calcular los datos de cada esperiencia, basta saber la relacion del ácido sulfúrico diluido que se emplea con los álcalis, es decir, por ejemplo, que 97 centímetros cúbicos de la campana en cuestion neutralizan 4,5 gr de carbonato sódico. Conocida esta relacion, si se halla por ejemplo que 6,7 gr. de una sosa exigen 85 centímetros cúbicos de ácido para neutralizarse, se obtendrá la cantidad de carbonato sódico puro existente en ella por medio de la proporcion siguiente: 97: 4,5:: 85: x = 3, 94. Luego 6,7 de la sosa ensayada, contienen 3,94 de carbonato sódico puro, ó sean 58,8 por 100 del peso total.

Este cálculo puede evitarse con facilidad, haciendo el ensayo con un ácido cuyo valor se determina de una vez para lo sucesivo.

4. Supongamos por ejemplo un ácido, del que se necesiten 100° para saturar una cantidad dada de potasa, 5 gramos por ejemplo. Es claro que si se mezcla esta potasa con una cantidad igual de otra sustancia neutra tal como sal comun, y se pesan de nuevo 5 gramos, esta mezcla solo necesitará para su neutralizacion 50 grados del mismo ácido: de manera que el número de grados de la campana que espresa la cantidad de ácido de que se hace uso, nos da directamente la cantidad en centésimas, que contiene el álcali que se ensaya.

5. Veamos ahora de que manera deberemos conducirnos para preparar un ácido de ensayo que tenga las propiedades que acabamos de indicar.

a. Se mezclan 70 gramos poco mas ó menos de ácido sulfúrico del comercio, con 6000 gramos de agua y se deja que se enfrien.

b. Se pesan con la mayor esactitud cinco gramos de carbonato sódico puro y anhidro, y se ponen en un vaso de precipitados, disolviéndolos en agua caliente teñida de azul con un poco de tintura de tornasol.

c. Se llena hasta el 0° la campana graduada del ácido diluido y frio, y se va echando gota á gota en la solucion de sosa, hasta neutralizarla como se dirá mas abajo.

d. Hecho esto, se echa en el resto del ácido suficiente cantidad de agua para que añadida al número de divisiones halladas en la esperiencia *c*, compongan 100 divisiones ó grados. Si por ejemplo se halla que para neutralizar 5 gramos de carbonato sódico, se han necesitado 75° del ácido en cuestion, se deberán añadir 25 grados ó volúmenes de agua para que formen un total de 100. El mejor medio de hacer esta mezcla, consiste en introducir todo el ácido que se ensaya en una gran

vasija graduada, donde se le mide y se le añade la cantidad de agua necesaria, que se mide igualmente agitando fuertemente la mezcla.

El ácido de ensayo preparado de este modo, se conserva en vasijas bien tapadas. Este ácido se emplea para el ensayo de todas las soluciones alcalinas, cuya cantidad de álcalis cáusticos ó carbonatados nos dá á conocer inmediatamente en centésimas partes, cuando se ha pesado una cantidad de sustancia sólida correspondiente á 5 gramos de carbonato sódico.

6. El cuadro que acompaña indica las cantidades de ácidos álcalis.

100 partes de ácido de ensayo saturan 5,000 gr. de carbonato sódico.
100 « « « « 2,935 gr. de sosa cáustica.
100 « « « « 6,487 gr. de carbonato potásico.
100 « « « « 4,421 gr. de potasa cáustica.

Luego cuando tomamos 6,487 gr. de una potasa para ensayar, el número de grados de ácido que se emplee para saturarla indica la cantidad de carbonato potásico contenido en ella: como tendrian tomando 4,421 gr. de este se sabe del mismo modo cuanta potasa cáustica encierra, etc.

Cuando hay que ensayar mezclas que contengan para cantidad de álcalis, se toma un multiplo de los números indicados, es decir 2,5,10 tantos, y se divide por este multiplo el número de grados de ácido empleados en neutralizarle.

7. Vamos las precauciones que hay que tomar en este género de dosificacion.

a. Es necesario que las campanas de que nos valgamos estén calibradas con la mayor exactitud, de modo que todos sus grados tengan justamente la misma capacidad (§ 11).

b. Los grados se deben leer con el mayor cuidado.

c. La tintura de tornasol que se emplee, no ha de contener demasiado álcali libre. Si le tuviese se deberá neutralizar todo lo posible con ácido sulfúrico muy diluido.

d. Se determinará con esa tintura el punto de saturacion, ó mas bien de sobresaturacion. Es mas fácil lograr á él cuando se dosifican álcalis cáusticos que no en los carbonatados, porque el ácido carbónico que se desprende de estos últimos dificulta la operacion y hace que sea menos esacta.

Para favorecer el desprendimiento de ácido carbónico se disuelve la potasa ó la sosa en agua caliente, añadiendole bastante ácido de ensayo para que el color azul de la tintura de tornasol pase al rojo de huevo de vino. Llegado este punto, se echa el ácido con la mayor precaucion de dos en dos gotas, es decir una cuarta parte de grado. Para saber si el color rojo de la tintura de tornasol procede del ácido carbónico ó del sulfúrico, se hace despues de cada adicion de ácido una raya en un papel azul de tornasol con una varilla de vidrio mojada en la mezcla. Si el color rojo es debido á un exceso de ácido sulfúrico, la raya hecha en el papel no se borra aun cuando se seque. Como cada raya roja que queda en el papel despues de desecarse corresponde á una cuarta parte de grado de la campana, se deberán restar de la cantidad de ácido empleado tantas cuartas partes de grado como rayas rojas estén permanentes en el papel una vez, porque la tintura de tornasol absorve una cantidad equivalente poco mas ó menos.

8. Aplicacion de este procedimiento á la análisis de las potasas.

La potasa del comercio contiene ademas del carbonato potásico:

a. Sales neutras. Tales como sulfato y cloruro potásico.

b. Sales alcalinas. Como silicato y fosfato potásico.

c. Compuestos insolubles en agua. Como carbonato, fosfato y silicato de cal.

Las sales mencionadas en *a* no tienen influencia que pueda perjudicar á los resultados de la dosificacion. No sucede lo mismo con las sales de *b* y de *c*: estas últimas se pueden aislar por filtracion, pero los compuestos enumerados en *b* ocasionan inevitablemente un error.

Vease de que manera deberemos conducir la operacion: se pesan 6,187 gr. de la potasa que se ensaya; se llena despues la campana hasta 0° del ácido de ensayo y se continua como hemos dicho mas arriba.

Cuando se quiere saber si las materias estrañas contenidas en la potasa son solo sales ó si tiene tambien agua, se deberá dosificar esta antes de hacer el ensayo.

9. Aplicacion de este procedimiento á la análisis de las sosas.

Por lo general las sosas artificiales que se hallan en el comercio contienen ademas del carbonato sódico, sulfato, cloruro, sulfuro, hiposulfito, hidrato y un silicato polibásico de sosa, como tambien algunas veces sulfito sódico.

Entre estos compuestos, el sulfuro, el silicato, el sulfito y el hiposulfito sódico se oponen mas ó menos á que las dosificaciones sean absolutamente esactas.

Los riesgos de error que se originan de la presencia de estos compuestos se pueden evitar esponiendo al calor rojo la sosa con clorato de potasa: por cuyo medio se transforman en sulfato sódico el sulfuro, sulfito é hiposulfito de esta base. A pesar de esta operacion, la presencia del hiposulfito siempre es causa de error, porque al pasar al estado de sulfato, su ácido desaloja un equivalente de ácido carbónico, combinándose con la sosa con quien estaba unido este último, como lo esplica la ecuacion $NaO, S_2O_2 + 4O$, procedente del clorato potásico $+ NaO, CO_2 = 2\,(NaO, SO_3) + CO_2$.

Por consiguiente antes de ensayar una sosa por el procedimiento de Gay-Lussac, es necesario saber si contiene ó no los compuestos de que tratamos. Para cerciorarnos de ello deberemos hacer los ensayos siguientes.

a. Se disuelve la sosa y se le echa ácido sulfúrico, el cual descubre el *sulfuro sódico* por el olor del súlfido hídrico que desprende.

b. Se da color al ácido sulfúrico diluido en agua, con una gota de una solucion de cromato de potasa, y á la mezcla se añade sosa en corta cantidad para que no desaparezca la acidez del líquido. Si este permanece de color amarillo rojizo, es señal de que no contiene sulfito ni hiposulfito, pero desde luego podremos asegurar la presencia de uno ú otro de estos compuestos si toma color verde.

c. Para saber si la reaccion *b*, proviene del ácido sulfuroso ó del ácido hiposulfuroso se sobresatura con clórido hídrico una solucion de la sosa que se ensaya, y si pasado algun tiempo se enturbia el líquido y se sedimenta azufre á la vez que se desprende el olor del ácido sulfuroso, es señal fija de que la sosa contiene ácido hiposulfuroso que puede tambien estar acompañado de ácido sulfuroso.

B Alcalimetria segun Fresenius y Vill.. (1)

§ 136.

Este procedimiento consiste en determinar la cantidad de carbonato potásico, ó sódico, contenido en las potasas y sosas del comercio, dosificando su ácido

(1) Véase en cuanto á mayores detalles la obrita de que hemos hablado en la pag. 105 donde se encontrarán todos los pormenores y datos posibles sobre este procedimiento.

carbónico; por consiguiente para que sea posible es necesario que los álcalis del comercio estén en estado de carbonato neutro y que no contengan otros carbonatos que los de potasa ó de sosa. Cuando no tienen estas condiciones las sosas que se trata de ensayar, se deben preparar convenientemente antes de proceder á su análisis.

La determinación del ácido carbónico se practica según se ha indicado en el § 100, II, b, g, aa. No se deben tomar los balones del aparato fig. 33 demasiado pequeños, pues el balon A es menester que contenga de 60 á 80 gramos de agua, y el B de 45 á 60. Conviene siempre, aunque no es circunstancia indispensable, desecar el agua antes que el ácido carbónico.

1. *Ensayo de la potasa.*

a. Desecacion del agua.

Se pone en una botella con capacidad de pinte, con una tapadera que se cierre exactamente, ó bien un vaso de paredes con su tapadera, y un peso de 10 gramos. Después se equilibra perfectamente en el platillo opuesto una cápsula de platino, ú otro cuerpo cualquiera. Se toman en seguida muestras de la potasa que se ha de ensayar, cogiendolas de las diferentes partes de su masa; se pulverizan con la posible rapidez en un mortero de porcelana bien seco, se quitan cuidadosamente los fragmentos y en su lugar se pone la potasa pulverizada dentro de la cápsula ó del vaso equilibrando el peso de nuevo, con lo que tendremos diez gramos justos de potasa en la cápsula. Se calienta suavemente la potasa hasta que pierda toda su agua, lo cual se conoce en que poniendo sobre ella un vidrio no se condensan en él vapores acuosos. Entonces se tapa la cápsula, se deja enfriar y se pesa, teniendo cuidado de añadir las pesas necesarias para restablecer su peso primitivo. El número de decigramos que necesita para ello expresa directamente los centésimos de agua existentes en esas partes de potasa.

b. Dosificacion del ácido carbónico.

Se pesan 6,284 gr. del residuo obtenido en *a* y se disuelve el ácido carbónico que contienen por medio del tratamiento indicado en el § 100, II, b, g, aa.

Dividiendo por diez el número de centígramos de ácido carbónico obtenido se tendrá inmediatamente cuanto carbonato contiene la cantidad ensayada. Supongamos por ejemplo que los 6,284 gr. de potasa hayan perdido 1,40 gr. que representa el ácido carbónico desprendido: dividiendo este número por 2, se obtendrá el número 70, que indica que la potasa ensayada contiene 70 por 100 de carbonato.

Cuando la potasa contiene carbonato cálcico, lo cual es muy rara vez, se disuelve en agua, se filtra la solucion, se evapora y se trata según *b*. Si contiene sulfuro ó hidrato potásico se opera absolutamente lo mismo que respecto de la sosa, según vamos á decir en 2.

2. *Ensayo de la sosa.*

Este precisamente análisis se diferencia del anterior que el de la potasa: solo se deben tomar 4,84 gr. de residuo anhidro de la sosa, si se quiere hacer directamente el carbonato que contiene, dividiendo por dos el número de centígramos de ácido carbónico desprendido.

Si la sosa contuviese sulfuro, sulfito, ó hiposulfito sódico, y se le aplicase el procedimiento ordinario de análisis, se desprenderia súlfido hídrico y ácido sulfuroso, al mismo tiempo que el carbónico, lo cual nos daria cantidades muy superiores á la realidad para el ácido carbónico. Este inconveniente se remedia echando cromato potásico néutro en la disolucion de sosa de la redoma A. Como el cromato añadido transforma el súlfido hídrico y el ácido sulfuroso en productos fijos, no se desprende entonces mas que ácido carbónico puro.

Para no tener que hacer la análisis cualitativa de todas las sosas, conviene antes de proceder á la análisis añadir siempre cromato potásico, el cual jamás perjudica á la dosificacion del ácido carbónico; antes bien puede decirse que casi siempre es útil, pues que la mayor parte de las sosas del comercio contienen productos sulfurados.

Cuando una sosa contiene *sosa cáustica*, lo cual se conoce en que su disolucion permanece alcalina aun despues de añadirle un esceso de cloruro barítico, se debe modificar el procedimiento analítico del modo siguiente.

a. **Dosificacion del agua.**

Se opera absolutamente lo mismo que respecto de la potasa.

b. **Dosificacion del ácido carbónico.**

Se pesan 4,84 gr. del residuo obtenido en *a*, y se remuelen con tres ó cuatro partes de arena silícea pura y una tercera parte poco mas ó menos de su peso de carbonato amónico puro. La mezcla se introduce en una capsulita de palastro, en que se echa tambien la arena con que se ha limpiado el mortero. Se añade suficiente cantidad de agua para humedecer toda la masa, y se deja en reposo por algunos instantes, calentándola despues hasta que toda el agua haya desaparecido. Operando de este modo el residuo no contiene el menor vestigio de carbonato amónico.

Cuando la sosa contiene sulfuro ademas del hidrato sódico, se debe humedecer la masa no con agua sino con amoniaco cáustico, para transformar en carbonato néutro el sesqui-carbonato amónico. Sin esta precaucion se desprenderia sulfidrato amónico, y se transformaria en carbonato parte del sulfuro sódico.

Luego que está fria la masa se la desprende de la cápsula con un cuchillo de punta redonda y se introduce en la redoma A juntamente con el agua que ha servido para lavar la cápsula, continuando despues la operacion como de ordinario. La arena añadida sirve para impedir la aglomeracion de la masa, como tambien el que salte fuera. Si se quiere prescindir de su adicion, no solo seria preciso conducir la evaporacion con el mayor cuidado, sino que costaria despues mucho trabajo desprender la masa seca de la cápsula.

Cuando el interior de la cápsula se ha cubierto de una ligera capa de arena, se desprende la sustancia desecada con gran facilidad. Esto se practica sumerjiendo en agua la cápsula y echando sobre sus paredes húmedas toda la arena fina que pueda quedar adherida á ellas.

3. *Dosificacion del álcali cáustico (hidratado), que puede existir con el carbonato en las potasas y las sosas.*

Se empieza por privar del agua á la pieza de ensayo, y despues se pesan dos

porciones del residuo seco, de peso de 6,284 gr. si es potasa y 4,84 si es sosa. En una de estas porciones se determina el ácido carbónico directamente y en la otra segun 2, *b*, pero despues de haberla tratado con el carbonato amónico. Dividiendo por dos el número de centigramos de ácido carbónico, el cuociente espresará en centesimas y en estado de carbonato toda la cantidad de álcali que se halla en forma de hidrato ó de carbonato. Partiendo tambien por dos el número de centigramos de ácido carbónico obtenido con la primera porcion, tendremos por otra parte en centésimas todo el carbonato potásico que contiene. Restando la segunda dosificacion de la primera, la diferencia nos dirá la cantidad de álcali cáustico que existe, y que se ha dosificado en la forma de carbonato. Es facil saber la cantidad de álcali cáustico correspondiente á la diferencia hallada entre la dosificacion de los carbonatos, pues que basta multiplicar esta diferencia por 0,6817, cuando ensayamos la potasa, y por 0, 3886 cuando la sosa.

II. CLOROMETRIA.

§ 137.

Con el nombre de *cal de Mangueur* ó *cloruro de cal*, corre en el comercio una mezcla compuesta de hidrato, de hipoclorito y de cloruro cálcico. Estos dos últimos compuestos se hallan en la relacion de equivalente por equivalente en los buenos cloruros. Cuando se echa un ácido sobre el cloruro de cal, se desprende todo el cloro á consecuencia de la reaccion que espresa esta fórmula: $CaO, ClO + Cl Cl + 2SO_3 + 2Cl$.

Es tan variable la composicion de los cloruros de cal, que cuando se tratan por un ácido, unos dan gran cantidad de cloro y otros muy poco; pero como el cloro que contienen en forma de ácido hipocloroso es su único principio activo, era necesario hallar un método de dosificacion, á la vez fácil y seguro de este principio. Para conseguir este objeto se han propuesto muchos métodos de análisis, cuyo conjunto constituye la clorometria.

Vamos á describir tres de estos métodos que dan muy buenos resultados, y cuya utilidad no solamente se refiere á las artes, sino tambien á la química teórica pura, pues que indican con la mayor exactitud la cantidad de cloro libre contenido en un líquido.

A. Dosificacion del cloro por el cloruro mercurioso. Procedimiento algo modificado de MM. Gay-Lussac y Marozeau.

1. Este método está fundado en la transformacion de cada equivalente de cloruro mercurioso en cloruro mércurico cuando se le une otro equivalente de cloro como lo demuestra la ecuacion: $Hg_2 Cl + Cl = 2HgCl$.

2. Dedúcese del hecho anterior que sabiendo la cantidad de cloruro mercurioso que el cloro ha hecho pasar á cloruro mercúrico en una mezcla, se puede saber cuanto cloro contenia en ella. Por consiguiente tomando un líquido en el que esté en suspension un peso conocido de cloruro mercurioso, podremos saber cuanto cloro hay en una disolucion que se trata de ensayar, deduciendo de la cantidad de esta que haya que añadir al líquido para transformar el cloruro mercurioso en mércúrico.

3. Veamos el modo de preparar el líquido que tenga en suspension un peso dado de cloruro mercurioso.

a. 2945 partes de cloruro mercurioso se transforman en cloruro mercúrico uniéndose con 443 de cloro.

b. Para formar las 2945 partes de cloruro mercurioso se necesitan 734 de cloruro sódico.

c. Por consiguiente 734 partes de cloruro sódico equivalen á 443 de cloro en presencia de una sal mercuriosa, ó en otros términos 165,7 partes de cloruro sódico contienen 100 de cloro.

d. Pesando 1,657 gramos de cloruro sódico y echando en su solucion nitrato mercurioso hasta que no se produzca precipitado, la cantidad empleada de la disolucion de nitrato mercurioso corresponde justamente á 1,657 gr. de cloruro sódico que contienen 1,000 gramos de cloro. Si á una cantidad de la disolucion de nitrato mercurioso igual á la que se ha empleado se añade bastante agua para componer un total de 100 volúmenes, se obtiene un líquido que en cada volúmen contiene justamente la cantidad de óxido ó de cloruro mercurioso necesaria para poderse convertir en óxido ó cloruro mercúrico, segun el caso, mediante la adicion de 0,01 gramo de cloro, despues de precipitado por el cloruro sódico.

4. *Preparacion de un líquido que contenga una cantidad conocida de óxido mercurioso.*

Espuesta la base del procedimiento (núm. 3) pasemos al modo de operar.

a. Se pesan 5 gramos de cloruro sódico químicamente puro y desecado mediante su fusion al calor rojo. Se disuelven en agua y la solucion se introduce en una campana graduada añadiéndole el agua necesaria para que el total ocupe 100 divisiones de la campana (fig. 39.)

b. Con una bombilla dividida en grados correspondientes á los de la campana se toman 50 volúmenes de una solucion de nitrato mercurioso; algo mas ó algo menos segun que esta disolucion esté mas ó menos concentrada. Este líquido se echa en un frasco de tapon esmerilado de cabida de 240 gramos, y se le añaden 150 de agua.

c. Se llena la campana graduada de la disolucion de cloruro sódico preparado segun *a*, y se la va echando en la disolucion mercuriosa *b* hasta que al caer una gota no produzca precipitado. Durante la operacion se coloca el frasco en agua caliente teniendo cuidado de agitarle con fuerza despues de cada porcion añadida del cloruro sódico, á fin de facilitar la formacion del cloruro mercurioso. Si acaso se hubiese añadido demasiado cloruro sódico se echarian en la mezcla algunas divisiones de la solucion de óxido mercurioso y se volveria á empezar la operacion procurando evitar la repeticion de aquel esceso.

d. Acabada la operacion se lee el número de grados de disolucion de cloruro sódico empleados: y por el cálculo se saca la cantidad de solucion mercuriosa correspondiente á 1,657 gr. de cloruro sódico. Si, por ejemplo se han necesitado 50 grados de la solucion de nitrato mercurioso para 80 de la de cloruro, se harán las dos proporciones siguientes.

α. 400 grados de la soluc. sódic : gram. 5ClNa:: 80: x = gram. 1.

β. gram. 1ClNa: 50 grados de la soluc. merc.:: gram. 1,657 ClNa : x = 82,85

Lo que nos dice que 82,85 grados de la solucion mercurial contienen justamente la cantidad de óxido mercurioso susceptible de descomponerse por 1,657

gram. de cloruro sódico, ó por 1,00 gram. de cloro: por consiguiente habrá que añadir á 82,88 grados de la solucion mercurial 17,12 grados de agua que le faltan para llegar á 100. De este modo tendremos una solucion mercurial normal, de la que cada grado corresponde á 0,01 gram. de cloro. Nosotros hemos elegido para el ejemplo una solucion diluida en la que cada 100 grados corresponden á 0,5 gr. de cloro.

5. *Practica de la análisis.*

a. Se pesan 5 gramos de cloruro de cal, se reducen con agua el polvo mas sutil que se pueda, se echan en seguida en una campana de pie esmerilado lista con unas gotas de agua, y se hace una raya que indique el punto á donde llegan 200 grados de la campana graduada. Se acaba de llenar aquella de agua hasta la raya y se revuelve todo.

b. Se toman con una bomba graduada 100 grados de la solucion mercuriosa que corresponden á 0,5 de cloro, se echan en un vaso de precipitados en el que se diluyen con agua, y se añade un esceso de una disolucion de cloruro sódico sódico y algunas gotas de cloruro hídrico perfectamente libre de cloro y de ácido sulfuroso.

c. Se llena [illegible] la campana graduada de la [illegible] de cloruro de cal preparada segun *a* trasvasándola por decantacion, y se va echando de ella gota á gota en el líquido [illegible] agitándolo todo con fuerza, hasta que se vuelva enteramente claro.

Para conocer la cantidad de cloro contenido en el líquido hay que establecer las siguientes proporciones: Sabemos ya que la cantidad de cloruro de cal empleada corresponde á 0,5 gr. de cloro; y partiendo de este dato se calcula después la cantidad de cloro que contiene todo el cloruro pesado, ó sea los 200 divisiones de la campana. Supongamos que se hayan gastado 90 grados de la solucion de cloruro de cal, diremos:

$$90 \text{ grados } 0{,}5 \text{ Cl} :: 200 : x = \frac{200 \times 0{,}5}{90} \text{ es } \frac{100}{90} = 1{,}111.$$

5 gram. de cloruro de cal: 1,111 Cl:: 100 : $x = 22{,}22$.

Por consiguiente se deduce pues que el cloruro de cal empleado contiene 22,22 por 100 de cloro útil.

b. Procedimiento del cloro por el (illegible). Procedimiento ensayado primeramente por Gay-Lussac.

1. Este método de doseamiento está fundado en que el cloro [illegible] en presencia del agua en ácido arsénico y ácido [illegible] segun la ecuacion: $AsO_3 + 2Cl + 2HO = AsO_5 + 2ClH$.

Para convertir en ácido arsénico 1 equivalente de ácido arsenioso (= 1240) son necesarios dos (= 886) de cloro; ó en otros términos, 140 partes de ácido arsenioso exigen 100 de cloro. Conocida la cantidad de una solucion de cloro necesaria para trasformar en ácido arsénico un peso dado de ácido arsenioso, fácilmente se verá cuanto cloro tiene dicha disolucion. Con este objeto se emplean las disoluciones graduadas de ácido arsenioso, que se preparan del modo siguiente.

2. Preparacion del licor de prueba.

Se disuelven en partes iguales 11 gramos de ácido arsenioso puro y se [illegible]

añade la suficiente cantidad de agua para componer un total de 2000 grados de la campana graduada. Por consiguiente 100 grados de esta solucion contienen $\frac{1,4}{2}$ =0, 7 gr. de ácido arsenioso; y la cantidad necesaria de solucion de cloro para transformar este ácido arsenioso en ácido arsénico debe contener 0,5 de cloro.

3. Práctica del ensayo.

Se prepara la solucion de cloruro de cal como en A, 5, *a*, de modo que 5 gramos de este compuesto ocupen 200 grados de la campana.

b. Con una bombilla graduada se toman 100 grados de la solucion de arsenito potásico (núm. 2) que corresponde á 0,5 de cloro, y se echan en un vaso de precipitados en el que se diluyen en agua: se añade un gran esceso de clórido hídrico y una ó dos gotas de sulfato de añil pra teñir la mezcla de azul.

c. Se llena la campana graduada de la disolucion recien hecha de cloruro de cal segun 3, *a*, y se echa en la solucion de color ácido arsenioso hasta que casi se decolore. Cuando hácia el fin de la operacion el color del añil no es bien manifiesto, se puede añadir una gota mas de la solucion de esta sustancia para que se haga mas perceptible. La cantidad empleada de la disolucion de cloruro contenia 0,5 gr. de cloro activo: partiendo de este dato se establecerá el cálculo como en A.

C. Dosificacion del cloro por el sulfato ferroso, segun M. Otto.

Se funda este modo de dosificacion en que dos equivalentes de sulfato ferroso en presencia del agua y del ácido sulfúrico libre, producen en contacto del cloro un equivalente de sulfato férrico y otro de clórido hídrico. Para efectuarse esta metamórfosis, es necesaria la presencia de un equivalente de cloro, como lo espresa la ecuacion siguiente: $2FeO, SO_3 + 2SO_3 + HO + Cl = Fe_2O_3, 3SO_3 + ClH$.

Dos equivalentes de sulfato ferroso anhidro (=1,900) ó dos equivalentes de la misma sal cristalizada, cuya fórmula es; 2 (FeO, SO_3, HO+6Aq)=3475,0 corresponden á 443,2 de cloro: ó en otros términos; 3,924 de sulfato ferroso cristalizado corresponden á 0,5 gr. de cloro.

El mejor medio de preparar el sulfato ferroso indispensable para estas operaciones, es el siguiente. Se toman una porcion de clavos perfectamente brillantes y desoxidados y se disuelven en ácido sulfúrico diluido, calentando un poco la mezcla al fin de la operacion. Se filtra la solucion todavia caliente, recibiéndola en un volúmen de alcool casi doble que el suyo El precipitado producido tiene por fórmula FeO, SO_3+HO+6Aq. Se recoje sobre un filtro este precipitado, se le lava en alcool y se pone á secar al aire libre estendido sobre papel de estraza. Cuando ya ha desaparecido el olor del alcool se guarda en frascos herméticamente tapados.

Practica del ensayo,

Se disuelven 3,924 gr. de sulfato ferroso precipitado, en 100 ó 200 gramos de agua, se acidula fuertemente este líquido con ácido cloridrico puro, y se va echando gota á gota la solucion de cloruro de cal recien preparada segun A, 5, *a*, puesta en una campana, sin dejar de echar hasta que todo el sulfato ferroso tome la forma de sulfato férrico. Para saber cuando es llegado este punto, se ponen en un

plato ó en un vidrio algunas gotas de cianoferrato potásico. Luego que se cree haber llegado al punto de saturacion del sulfato ferroso, se toma con una varilla de vidrio cada vez que se echan dos gotas de la solucion de cal, una gota del líquido, dejándola caer en el plato sobre una de las gotas del cianoferrato, y continuando ensayándole del mismo modo hasta que éste no dé precipitado azul. Llegado el punto de saturacion se lee el número de grados de solucion de cloruro empleado, el cual contenia 0,5 gr. de cloro activo: y partiendo de este dato se hace el cálculo como en A.

Observacion sobre los métodos clorométricos.

a. Los tres procedimientos de análisis que acabamos de examinar son igualmente exactos cuando los líquidos de prueba están bien preparados y el sulfato ferroso es puro y seco: por lo que no sé verdaderamente á cual de ellos dar la preferencia.

Los métodos B y C son sin embargo preferibles al método A, porque la solucion de ácido arsenioso y el sulfato ferroso cuando está bien preparado se descomponen con mas dificultad que el nitrato mercurioso en disolucion.

b. Prácticamente hemos aprendido que es mejor tomar la solucion de cloruro de cal ligeramente turbia, cuando está diluida en bastante agua para poderse trasvasar fácilmente, que no dejarla sedimentar para sacar el líquido claro como comunmente se suele hacer. Operando de este modo se obtienen resultados mucho mas exactos y mas constantes que segun el procedimiento ordinario. Fácilmente podemos convencernos de esta verdad haciendo dos ensayos comparativos con la misma sustancia: de esta manera un ensayo directo hecho segun el método A, nos ha dado los resultados siguientes.

La solucion clara decantada contenia de 22,22, á 22,99 de cloro.

El residuo turbio procedente de este líquido contenia 25,0 de cloro.

Todo el líquido bien incorporado formando una mezcla turbia homogénea contenia 24,2 á 24,8 de cloro.

CAPÍTULO VI.

Análisis elemental orgánica.

§ 138.

Sabido es que los compuestos orgánicos solo contienen un escaso número de cuerpos simples. Sin embargo son pocas las sustancias orgánicas que constan únicamente de dos; C y H.

La mayor parte contienen tres, á saber: C, H y O.

Muchas se componen de cuatro: C, H, O, y N.

Algunas de cinco: C, H, O, N y S.

Y muy pocas de seis: C, H, O, N, S y P.

Estas fórmulas son aplicables á todas las sustancias orgánicas naturales, conocidas hasta el dia. En los laboratorios obtenemos algunas en cuya composicion entran otros principios, como el cloro, el bromo, el yodo, el arsénico, el platino, el hierro, el cobalto, etc., y es muy posible que se puedan combinar con algunos otros elementos.

Se debe tener cuidado de no confundir los cuerpos de esta naturaleza con los compuestos binarios del primer orden ó de otro superior v. g. el tartrato plúmbico el borato mórfico, el silicato etílico, y otros muchos, en los que con facilidad se pueden hacer entrar todos los demás cuerpos simples, que en tal ocasion no constituyen parte integrante de la molécula orgánica.

Las sustancias orgánicas pueden analizarse ó bien separando sus elementos inmediatos, asi por ejemplo se descompone una gomo-resina en goma, en resina y en aceite esencial; ó bien dosificando las últimas partes constituyentes, esto es, los elementos propiamente dichos.

Las análisis de la primera especie se ejecutan por un procedimiento análogo al que hemos empleado para descomponer las sustancias inorgánicas: es decir, que se procura separar las diversas partes constituyentes de un compuesto por medio de disolventes apropiados, haciéndolas entrar en nuevas combinaciones ó volatilizando alguna de dichas partes. Nosotros sin ocuparnos de este género de análisis orgánica que casi siempre exije un método especial para cada sustancia nueva que se analiza; entraremos desde luego en el estudio del segundo llamado, *Análisis elemental orgánica.*

El objeto de este procedimiento analítico es determinar el peso de los elementos que encierran las sustancias orgánicas: y esto se consigue transformando dichos elementos en combinaciones de composicion bien conocida y fáciles de separar unas de otras, de tal modo que podemos con facilidad llegar por el cálculo de un compuesto dosificado á averiguar el peso de aquellos de sus elementos que se hallan en la sustancia analizada. La análisis elemental orgánica está por consiguiente fundada en un principio muy semejante al que constituye la base de los métodos de dosificacion y de separacion usados para las sustancias inorgánicas.

No es difícil transformar los principios inmediatos de las sustancias orgánicas en productos bien caracterizados y fáciles de dosificar y de separar: asi es que la análisis elemental orgánica es por lo general una de las operaciones mas sencillas de la química analítica. Como los productos de la descomposicion de los elementos de las sustancias orgánicas son siempre los mismos, tampoco varía el método analítico, pues solo se modifica ligeramente para todos los casos posibles.

A esta causa se debe atribuir el alto grado de perfeccion á que tan rápidamente ha llegado la análisis orgánica bajo los esfuerzos reunidos de muchos sábios distinguidos.

La análisis elemental orgánica puede tener dos objetos, á saber: ó bien dosificar solamente el número relativo de las partes constituyentes de un cuerpo, como por ejemplo, cuando analizamos los leños para conocer su valor como combustibles, los aceites para apreciar su idoneidad para el alumbrado, etc.; ó bien conocer no solo el número relativo de los átomos sino tambien su valor absoluto, saber v. g. cuantos átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno, etc., contiene cada átomo del compuesto orgánico. En las investigaciones teóricas siempre nos proponemos este objeto: pero ya veremos mas adelante que no siempre se consigue.

Estos dos requisitos no es fácil llenarlos de una vez; por lo que generalmen-

te hay que hacer dos operaciones para poder responder con seguridad á dichas dos cuestiones.

Se da el nombre de *análisis elemental orgánica* muy particularmente á la parte de la análisis orgánica que da á conocer la relacion en que están las partes constituyentes de los cuerpos producidos bajo la influencia de la vida: y el de *determinacion del peso atómico* de las sustancias orgánicas, á los otros métodos analíticos de esta ciencia.

El buen éxito de las análisis elementales orgánicas depende en primer lugar del método que se adopte, y en segunda del modo de dirigirlo. Todo el que tenga constancia, prudencia y destreza aprenderá con prontitud este método analítico. La eleccion del procedimiento que debe seguirse depende de la naturaleza de las partes constituyentes de la sustancia analizable, y puede modificarse mas ó menos segun las propiedades físicas de la materia que se estudia. Antes de proceder al exámen de los métodos analíticos aplicables á los diferentes casos que pueden presentarse, nos ocuparemos en investigar el modo con que debemos conducirnos para llegar á conocer la naturaleza de las partes constituyentes de las sustancias orgánicas.

I. Análisis cualitativa de las sustancias orgánicas.

§ 139.

Para poder elejir con conocimiento de causa el modo analítico apropiado á un caso dado, no es absolutamente necesario conocer todas las partes constituyentes del cuerpo que se quiere analizar; porque, por ejemplo, la presencia ó falta de oxígeno en una sustancia no modifica ninguno de los procedimientos analíticos que se le pueden aplicar. Pero en ciertos casos podemos conocer bien de la presencia ó falta de otros cuerpos, tales como el azoe, el arsénico, el fósforo, el cloro, el bromo, el yodo y otros muchos.

1. *Investigacion del azoe.*

Los cuerpos que contienen mucho azoe—tales como el cianógeno, la cianhidrina, la pluma ó cuerno quemados, el cuero, cuando se hace putrefacto, etc.—se reconocen fácilmente y no hay necesidad de acudir á ensayos delicados: en caso contrario deberemos conducirnos del modo siguiente.

a. Se mezcla la sustancia con hidrato potásico pulverizado ó con cal sodada (§ 40,4) y se calienta todo en un tubo de ensayo. Si la sustancia contiene azoe se desprende de ella amoniaco fácil de reconocer por su olor, sus caractéres químicos y la nube que produce en contacto de los vapores de los ácidos volátiles. Si este ensayo no nos guia tampoco á una completa conviccion, la conseguiremos introduciendo una cantidad algo mayor de la sustancia que se analiza con un exceso de cal sodada en un tubo corto en el que se la calienta con fuerza, y recibiendo los productos de su combustion en ácido hídrico diluido. Se evapora este líquido hasta sequedad en baño de maría, se disuelve el residuo en un poco de agua, y se añade cloruro platínico y alcool. Si no se forma precipitado en esta mezcla, ni aun despues de pasado mucho tiempo, podemos estar seguros de que la sustancia analizada no contiene azoe.

b. M. Lassaigne ha propuesto en estos últimos años otro medio de descubrir el azoe: el cual se funda en la transformacion del potásio en cianuro cuando se le calienta con sustancias orgánicas azoadas.

Se introduce la sustancia juntamente con un fragmento de potasio en un tubo de ensayo y se calienta. Luego que todo el potasio se ha quemado, se trata el residuo de la operacion con un poco de agua que se debe añadir con la mayor precaucion: se echa en el liquido filtrado una solucion ferroso-férrica con la que se deja en digestion por algun tiempo y despues se añade un esceso de clórido hídrico. Si entonces se produce un precipitado, ó un color azul se puede asegurar que la sustancia contiene azoe. Estos dos métodos son igualmente sensibles, pero el segundo es mas seguro que el primero.

2. *Investigacion del azufre.*

a. Cuando tengamos que tratar una sustancia sólida se la reduce á polvo fino y se mezcla íntimamente con sosa ó salitre puros. Por separado se funde salitre en un crisol sobre el que se va añadiendo en veces la mezcla indicada. Luego que se haya enfriado se disuelve el producto en agua, se acidula la solucion con clórido hídrico, y se busca en el líquido el ácido sulfúrico por medio de la barita.

b. Para descubrir el azufre en los liquidos se tratan por el ácido nítrico fumante ó por una mezcla de ácido nítrico y clorato potásico, primero en frio y despues en caliente, ensayando esta solucion como en *a*.

Fig. 40.

c. Veamos ahora otro método que con frecuencia da resultados mas satisfactorios que los que hemos descrito en *a* y *b*. Se hierve la sustancia que se ensaya con una disolucion concentrada de potasa cáustica y se evapora hasta sequedad. El residuo se disuelve en la menor cantidad posible de agua y se echa la disolucion en la redoma A, fig. 40, en la que por medio del embudo *e* se introduce clórido hídrico diluido.

Entonces se observa si pardea ó se ennegrece la tira de papel *b*, lo cual indica la presencia del azufre. Este papel se prepara mojándole en una solucion de acetato plúmbico, adicionada con unas gotas de carbonato amónico. Es claro que este aparato no debe cerrar herméticamente para que puedan salir los gases desalojados por el clórido hídrico.

3. *Investigacion del fósforo.*

So opera absolutamente lo mismo que para el azufre en *a* y en *b* y se busca el ácido fosfórico en la solucion por medio del sulfato magnésico ó bien por el cloruro férrico adicionado con acetato sódico como hemos dicho al tratar de la análisis cualitativa. Cuando se sigue el procedimiento *b* se debe desprender por evaporacion la mayor parte del ácido nítrico antes de concluir la análisis.

4. *Investigacion de las sustancias inorgánicas.*

Se calcina un poco de la sustancia sobre una lámina de platino y se ve si deja ó no residuo. Si la materia es dificil de calcinar se acelera su combustion calentando todo lo mas violentamente que se pueda, con el soplete, la parte inferior de la lámina.

La naturaleza del residuo se estudiará por los medios ya conocidos.

Jamás se deben dejar de hacer las pruebas preliminares que acabamos de reseñar; porque su omision nos haria incurrir en los mas crasos errores. Baste para

comprobacion de este aserto recordar *la taurina* á la que se señaló la fórmula $C_4 NH_7O_{10}$, y en la que se acaba de descubrir tan gran cantidad de azufre.

Generalmente hablando no hay necesidad de hacer investigaciones en las sustancias orgánicas naturales acerca del cloro, del bromo, y del yodo; porque estos cuerpos simples solo se encuentran en los compuestos obtenidos artificialmente esponiendo á la accion de dichos elementos las sustancias orgánicas. Sin embargo si quisiesemos cerciorarnos positivamente de la presencia ó falta de tales cuerpos simples, deberemos emplear al efecto los mismos métodos que hemos indicado para su análisis cuantitativa.

II. Analisis elemental propiamente dicha.

Como la naturaleza de nuestro objeto no es tal que requiera una historia detallada de todos los procedimientos de análisis elemental orgánica, solo nos ocuparemos del que reune la sencillez á la mayor exactitud.

Y como en análisis semejantes la perfeccion depende de la disposicion de los aparatos no menos que del cuidado en las manipulaciones, no será fuera del caso tener presente que no es posible apartarnos, sin riesgo de comprometer los resultados analíticos, de todas las reglas que vamos á dar, las cuales son hijas de una larga y concienzuda esperiencia.

A. Analisis de los cuerpos formados de carbono y de hidrógeno, ó de carbono, hidrógeno y oxígeno.

§ 140.

Somos deudores á M. Liebig del principio fundamental del procedimiento analítico de los cuerpos de esta naturaleza: principio tan sencillo como posible. Se quema la sustancia, transformándola de esta suerte en ácido carbónico y agua, los cuales se aislan y pesan separadamente. El peso del ácido carbónico servirá para determinar el del carbono; y el del agua el del hidrógeno. Si el peso del carbono y del hidrógeno componen justamente el de la sustancia quemada, es prueba de que no contiene oxígeno. En caso contrario la diferencia espresará el peso de este gas contenido en ella.

Se queman las materias orgánicas calentándolas con sustancias que contengan mucho oxígeno y susceptibles de cederlo con facilidad, como, por ejemplo, el cromato plúmbico y el óxido cúprico; ó bien directamente con oxígeno gaseoso, ó por último con oxígeno libre y combinado, á la vez.

a. Cuerpos sólidos. (1)

a. *Fijos y fácilmente combustibles*. Ejemplo: azúcar, almidon, ácido tártrico, etc. Constituyen la mayor parte de los cuerpos pertenecientes á este grupo.

§ 141.

I. Aparato y preparacion de la analisis.

Para poner al alcance de todos la análisis orgánica, vamos á examinar primeramente todo lo que es necesario tener para operar.

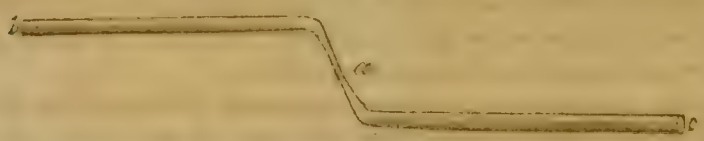
(1) V. en el pár. 145 como deberemos conducirnos con las grasas, las ceras y demas sustancias que no se pueden pulverizar

1. *La sustancia* reducida á polvo sutilísimo, perfectamente pura y bien seca. La desecacion se practicará como hemos dicho en el § 14.

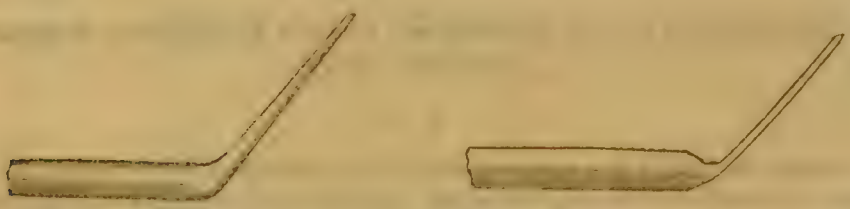
2. *Un tubito para pesarla*: el cual ha de ser cerrado por una estremidad y tener de 4 á 6 centímetros de largo por 1 ó 1 1/2 de ancho. Debe conocerse exactamente su peso y cuidar de que esté perfectamente seco al tiempo de introducir en él la sustancia.

3. *El tubo de combustiones.* Se escoje un tubo fuerte de vidrio poco fusible, de base de potasa, que tenga como 1 metro de largo, y cuyo diámetro interior sea de 9 á 13 milímetros, y su grueso de 1 1/2 á 2 milímetros: se calienta á la lámpara de esmaltar la parte media de este tubo hasta que se reblandezca y despues se estira de pronto encorvándole en *a*, del modo que indica la fig. 41. Se funde en seguida la parte adelgazada del tubo para cerrarla y despues los bordes *b* y *c* para redondearlos por su abertura, y se tienen dos tubos dispuestos para usarlos. Se debe cuidar de dar á la parte adelgazada del tubo la forma indicada en la fig. 42 y no la de la 43. Es necesario no calentar demasiado los bordes de la abertura del tubo, porque pierde su forma redondeada, fundiéndose.

Fig. 41.

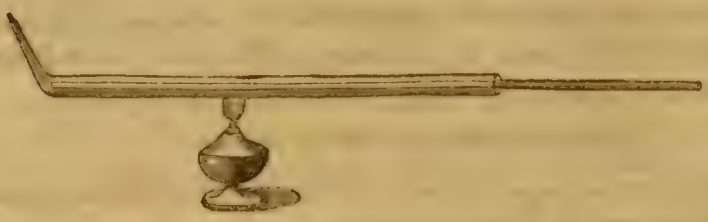


Figs. 42 y 43.



Cuando queramos emplear uno de estos tubos de análisis se limpia primero con papeles de estraza ó con un trapo de algodon atado á la estremidad de una varilla de cobre y despues se le seca perfectamente. Se secan los tubos colocándolos por mucho tiempo en la estufa ó en un baño de arena muy caliente teniendo tapada su abertura con papel de estraza. Cuando corre prisa desecar un tubo, se introduce en el de combustiones otro tubito de vidrio con el que se aspira el aire caliente que atraviesa por aquel mientras se está calentando sobre una lámpara de alcool, como lo indica la fig. 44.

Fig. 44.



Luego que el tubo está seco se tapa herméticamente con un corcho secado antes y se guarda en un sitio tambien seco y caliente.

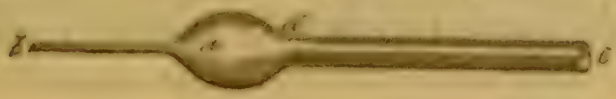
Fig. 45 y 46.

4. *El aparato de potasa*, inventado por M. Liebig: tiene la forma que demuestra la fig. 45. Se llena hasta el punto indicado por la par-

te sombreada de la figura con una solucion clara de potasa cáustica de 1,27 de densidad y que esta mezcla de carbonato potásico (§ 40,7): para llenar este aparato se hace que entre la estremidad *a*, pero no la opuesta en la potasa cáustica colocada en un vaso conveniente y se aspira por la estremidad opuesta *b* por medio de una bombilla segun indica la fig. 46.

Se secan despues las dos estremidades del tubo con papel de estraza retorcido y se enjuga todo el aparato con un lienzo bien seco.

Fig. 47.



5. *El tubo para el cloruro cálcico* tiene la forma que indica la figura 47. Para llenarle se tapará primero con un poco de algodon cardado y flojo la parte *a* de la bola del tubo *b* donde viene á obrar el otro *b*. Se debe estirar un poco el algodon que se introduce en *a* de modo que penetre de 6 á 12 milímetros en el interior del tubito *b*, lo que se consigue fácilmente colocando en la abertura *c* un tapon de algodon cardado muy flojo y aspirando en seguida de pronto y con fuerza por el tubo *b*. Se llena despues la bola del tubo con pedazos gruesos de cloruro cálcico (§ 40, 8, *b*) y se parte comprendida desde *d* hasta *c* con porcion de otros mas chicos y polvo del mismo, colocando encima otro tapon de algodon cardado y poniéndole despues su corcho atra-

Fig. 48.

vesado por un tubito de vidrio. Se corta despues al nivel del tubo toda la parte de tapon que sobresale, se cubre con lacre y se embotan á la lámpara en *f* los bordes agudos del tubo *f g* (fig. 48.)

6. *Un tubito de goma elástica.* Se hace acomodando alrededor de una veri-

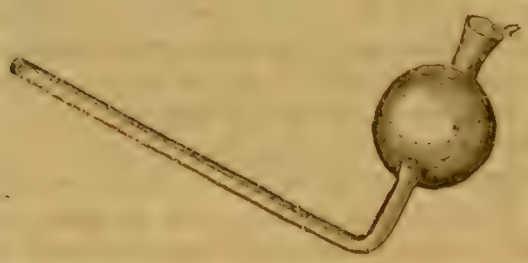
lla de vidrio mojada una tira rectangular de goma elástica que se ablanda estirándola en todos sentidos. Se cortan entonces de una vez los bordes de la tira que sobresalen de la varilla y se reunen apretando una contra otra con las uñas las partes cortadas que espontáneamente no se hayan soldado. Se coloca en seguida sobre este primer tubo otro pedazo de goma elástica con el cual se hace otro tubo que sirve de cubierta al anterior. Es preciso cuidar de que los puntos de seccion de este segundo tubo vengan á parar al lado opuesto al en que se hallan los del primero. Preparado de este modo un tubo de goma elástica puede servir para 50 análisis y aun mas. Luego que se ha acabado de acomodar este segundo tubo se saca la varilla de vidrio y se seca á un calor suave: el de baño de agua es demasiado fuerte. El diámetro interior del tubo debe ser bastante grande para que pueda entrar en él con facilidad la estremidad *a* del tubo de potasa y la estremidad *fg* del tubo de cloruro cálcico que representa la fig. 48.

7. *Hebras de seda.* Se cortan unas hebras de 20 á 30 centímetros de largas de torzal bien fuerte, y se les hace un nudo á cada punta para que no se deshilen.

8. *Tapones de corcho.* Debe escojerse un corcho blando, liso, lo menos poroso que sea posible, que entre con dificultad hasta el tercio de su longitud cuando mas en el tubo de combustiones y que tape herméticamente; se le hace un agujero con una lima redonda y fina procurando que su interior quede bien liso y se acomoda en él la parte *ba* del tubo de cloruro cálcico desecandole despues en baño de agua. Será muy prudente tener siempre ademas de este tapon otro preparado para reemplazarle.

9. *Un mortero* para hacer la mezcla. Ha de ser de bizcocho de porcelana, mas ancho que alto y con su pico para verter. Estos morteros no deben estar bañados mas que por su parte esterior, ni tener hendiduras ni desigualdades. Antes de usarlos se lavarán con agua y se secarán en un sitio caliente dejándolos en él para que estén siempre secos.

Fig 49.



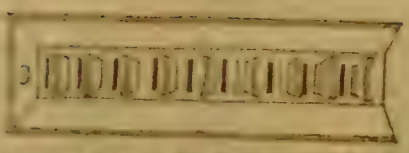
10. *Un tubo aspiratorio ó bombilla.* Los mejores tienen la forma que indica la fig 49. En la abertura *a* se coloca un tapon agujereado por el que atraviesa el tubo *b* del aparato de potasa.

11. *Un tubo de vidrio de poco mas de 60 centímetros*, abierto por sus dos estremidades y bastante ancho para que pueda entrar en él la punta adelgazada del tubo de combustiones. Para usarle se le ata con solidez á un sustentáculo de filtros como el de la fig. 18.

12. *Una hoja de papel glaseado* cuyos bordes se cortan con cuidado para que no presenten rebabas.

13. *Un hornillo de combustiones* de Liebig de palastro fuerte con una pantalla

Fig. 50.



sencilla y dos dobles. Tiene la forma de un rectángulo abierto por una estremidad y con sus bordes ensanchados. La fig. 50 le presenta visto por su parte superior. Tiene de 60 á 70 centímetros de longitud: 7 de profundidad, 8 de ancho en su fondo y 12 en su mayor ensanche. El fondo del aparato está cortado por una porcion de aberturitas estrechas transversales, de manera que se asemeja á una especie de reja. Para sostener el tubo se clavan verticalmente en el fondo del hornillo y á distancia de unos 5 centímetros uno de otro unos pedazos de palastro fuerte, ligeramente escotados por el medio, como lo indica la fig. 51, D.

Fig. 51.

La clara de estos pies debe ser exactamente igual á la de la abertura redonda A practicada en la pared delantera del hornillo, como lo indica la fig. 51 A. Esta abertura ha de ser bastante grande para que pueda pasar fácilmente el tubo de combustion.

Fig. 52.

Dos de las tres pantallas tienen la forma que manifiesta la fig. 52, y la tercera la de la fig. 51, A, suponiendo que esta para tenga en su parte superior un reborde que sirve para fijarla á la pared anterior del hornillo. Es necesario que la abertura de esta sea bastante ancha para que quepan con facilidad los tubos de combustion. Se cubre el hornillo de combustiones sobre dos ladrillos que descansan en dos pies de madera forrados de palastro. Conviene inclinar ligeramente el hornillo en el sentido de atrás á adelante colocando un taquito de madera entre los sustentáculos segun demuestra la fig. 55. Hay que tener cuidado de que los ladrillos no tapen las aberturas de la parte inferior del hornillo. Cuando se tienen tubos de vidrio bastante fuertes para soportarlo es mas cómodo inclinar el tubo levantando el hornillo por detras con una varilla de hierro, con lo que el aire tiene facil acceso todo alrededor del tubo por las aberturas del fondo del hornillo: en cuyo caso se puede colocar este simplemente sobre un tres pies de hierro.

14. *Oxido cúprico.* Se llena casi enteramente un crisol de Hesse de cabida de unos 90 gramos de agua, con óxido cúprico preparado segun el párrafo 10, 1, se le pone una tapadera bastante grande y se calienta con algunas escuas hasta el rojo naciente. Para usarle se debe dejar enfriar hasta que cueste trabajo tenerle en la mano sin quemarse.

15. *Una bomba neumática* con su tubo de cloruro cálcico (fig. 54). V. en el § 143 el modo de usar este aparato en los análisis.

16. *Arena caliente.* Su temperatura debe ser mayor de 100°, pero que sin embargo no sea bastante fuerte para dar color pardo á un papel blanco metido en ella.

17. *Una artesa de madera* (fig. 54, A) donde se pone la arena.

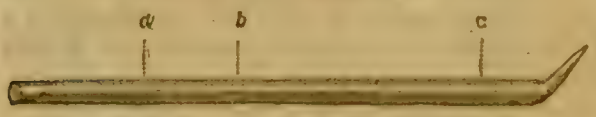
II. Practica de la analisis.

a. Se pesa primero el tubo de potasa y despues el de cloruro cálcico, y se introducen de 0,300 á 0,600 gr. de sustancia (mas para los que son ricas en oxígeno y menos para las que no lo son tanto) en el tubito que debe es-

tar frio. Debe tenerse cuidado de que la sustancia no quede pegada á las paredes del tubo, principalmente en su parte superior; despues se pesa con lo que contiene dentro, y como se sabe el peso del tubo solo, vendremos en conocimiento de si hay bastante ó demasiada cantidad de sustancia. Se tapa en seguida con un taponcito bien compacto que conviene cubrir con una hoja delgada de estaño.

b. Se estiende la hoja de papel glaseado sobre una mesa y se coloca encima el mortero de mezclas que debe estar bastante caliente. Se limpia primero el tubo y el mortero con un poco de óxido cúprico bien caliente que se deja aparte: en seguida se llena el tubo de combustiones hasta la raya *b*, fig. 53, con óxido cúprico tomado directamente del crisol, con el mismo tubo. Se echa en el mortero un poco del óxido cúprico contenido en aquel y se añade la sustancia analizable que está en el tubito, el cual se vuelve á tapar y se deja á un lado hasta que haya de volver á pesarse. Se mezcla perfectamente el óxido cúprico con la sustancia, removiéndolo todo sin comprimirlo, hecho lo cual se añade casi todo el resto del óxido cúprico del tubo en el que no se deja mas que una columna de 3 á 4 centímetros de alta, y se mezcla esta nueva porcion de óxido con la sustancia como la primera. Se desprende despues de las paredes del mortero, golpeándole con su mano, todo lo que queda adherido á ellas, y se introduce la mezcla en el tubo sacándola con este del mortero, y echando lo que queda en él sobre una cartulina, junto con la cual se introduce en el tubo. Se pone en el mortero una nueva aunque mas pequeña porcion de óxido cúprico con la que se limpia y se introduce despues en el tubo que deberá entonces estar lleno casi hasta el punto *a*; acabando de llenarle hasta 4 centímetros de su boca con óxido cúprico puro y tapándole despues con un corcho.

Fig. 53.



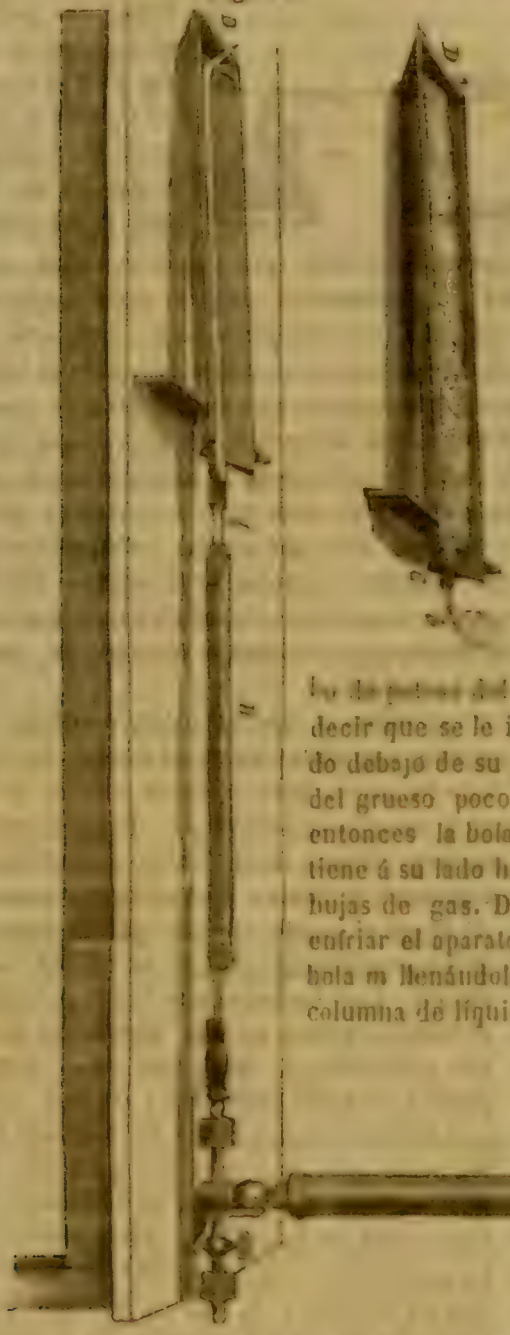
El tubo debe llenarse encima del papel glaseado para que no se desperdicie nada al tiempo de echarlo.

c. Se golpea repetidas veces el tubo de plano sobre una mesa por toda su longitud, de manera que salga el óxido cúprico de su parte mas delgada y forme por encima en toda la estension del tubo una especie de canal libre como indica la parte no sombreada de la fig. 53. Cuando no se consigue el objeto operando de este modo, como sucede cuando el tubo está mal angostado, se podrá lograr golpeando muchas veces la abertura del tubo contra la mesa. En seguida se pone el tubo en la artesa D, fig. 54, y se le une por medio de un corcho con el tubo de cloruro cálcico B, que á su vez está unido con una bomba de mano. Se cubre despues el tubo en toda su longitud con arena caliente. Se aspira lentamente el aire del aparato por la bomba, sin cuya precaucion se podria caer al interior del tubo de cloruro cálcico parte de la mezcla, y se abre la llave *a* para que entre el aire en el tubo, el cual se deseca completamente al atravesar el tubo de cloruro cálcico B. Vuélvese á hacer de nuevo el vacío y dejar entrar el aire diez ó doce veces de seguido, con lo que podemos estar seguros de que toda la humedad atraida por el óxido cúprico durante la mezcla, ha desaparecido.

d. Se adapta la estremidad *b* del tubo de cloruro cálcico, pesado de antemano,

por medio de un corcho bien seco al orificio del tubo de combustiones que se coloca en el hornillo destinado á este uso, dispuesto de manera que esté ligeramente inclinado de atrás á adelante. Se une entonces la estremidad *g* del tubo de cloruro cálcico al otro *m* del aparato de potasa, por medio de uno de goma elástica que se ata todo lo mas fuerte que se pueda con torzal de seda bien resistente. Es preciso tener cuidado de apoyar las articulaciones de los pulgares una contra otra mientras se aprietan los hilo para evitar que se rompa todo es aparato si uno de estos se quiebra. Conviene poner el aparato de potasa sobre un lienzo hecho varios dobleces. La fig. 55 indica la disposicion de todo él.

Fig. 54.



e. Luego que el aparato está en disposicion de funcionar, es preciso que nos cerciorémos de que no se sale. Con este objeto se coloca el tubo de potasa del modo que demuestra la fig. 54; es decir que se le inclina ligeramente hácia atrás poniendo debajo de su parte anterior un taquito de madera *s* del grueso poco mas ó menos del dedo. Se calienta entonces la bola *m* arrimándole un ascua que se mantiene á su lado hasta que empiecen á salir algunas burbujas de gas. Despues se quita el taquito *s* y se deja enfriar el aparato. La lejia de potasa cáustica sube á la bola *m* llenándola mas ó menos completamente. Si la columna de líquido que ha llegado á la bola *m* conserva toda su altura por algunos minutos, el aparato no se sale; si por el contrario la lejia vuelve á bajar, colocándose al mismo nivel en los dos brazos del tubo de potasa, es señal de que no cierra bien, y hay que volverle á montar.

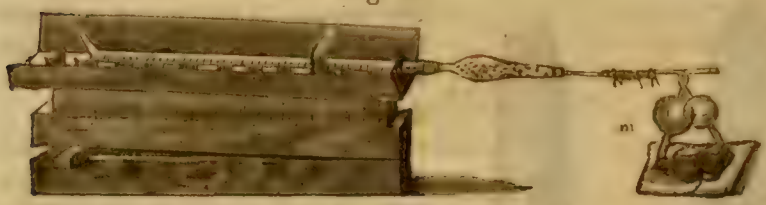
Es bueno aprovechar el tiempo necesario para esta operacion, y que de otro modo se perderia, en repasar el tubo en que se halla la sustancia analizada para saber que cantidad de ella se ha empleado.

f. Se adelanta el tubo de combustiones de manera que sobresalga del hornillo tres ó cuatro centímetros; y para preservar el tapon de la accion del fuego se suspende por su reborde la pantalla sencilla en lo alto de la pared que ter-

mina el hornillo por delante, de modo que quede montada sobre el tubo.

En seguida se pone la pantalla doble á 6 ó 7 centímetros hácia atrás sobre el tubo, asi como se deja ver en la fig. 55 y se vuelve á poner el taquito de madera *s* debajo de la bola *r*. Dispuesto asi el aparato se ponen debajo de la porcion del tubo que queda entre las dos pantallas, primero unas ascuas pequeñas bien encendidas, despues otras mayores, hasta que todo el tubo quede rodeado de ellas y se enrojezca bien. Se aparta la pantalla unos 3 centímetros y se continúa del mismo modo hasta que todo el tubo se haya enrojecido enteramente. Cuando las sustancias que se analizan se queman con mucha facilidad es útil servirse á la vez de las dos pantallas dobles que se colocan una delante é inmediata á la otra. Se debe poner el mayor cuidado en mantener la parte anterior del tubo constantemente al calor rojo. La parte de tubo que sale del hornillo debe estar bastante caliente para que cueste trabajo tenerla con los dedos; pero no de tal manera que empiece á quemarse el corcho. Por lo general la operacion dura de 3/4 á 1 hora. Es completamente inútil y aun muchas veces peligroso soplar por encima de las ascuas para acelerar la combustion, pues solo se debe hacer en el caso de que vamos á hablar.

Fig. 55.



Luego que la parte anterior del tubo se calienta, la lejia de potasa cáustica es lanzada fuera de la bola *m* por el aire caliente que afluye en aquel punto. Desde el momento que se llega á la parte del tubo en que se halla el óxido cúprico que se empleó en limpiar el mortero empiezan á desprenderse indicios de ácido carbónico y de vapor de agua, los cuales impelen delante de si el aire atmosférico del aparato haciéndole atravesar la potasa cáustica en forma de burbujas gruesas.

Fig. 56

Al llegar al punto en que está la mezcla el desprendimiento de gas es mucho mas rápido. Las burbujas que llegan primero al tubo de potasa no son absorvidas mas que parcialmente, como que están compuestas de ácido carbónico y de aire. Las que vienen despues lo son en totalidad de tal modo que muy rara vez pasa con él una pequeñísima burbuja de aire atravesando todo el aparato sin ser absorvida. La operacion debe conducirse de manera que las burbujas de gas se sucedan con intérvalos de 1/2 á 1 segundo. En la figura 56 puede verse de qué manera debe estar colocado el tubo de potasa durante la combustion.

Fácil es ver que una burbuja de gas entrando por *a* pasa primero á la bola *b*

atravesando la lejia de potasa cáustica, y que despues de pasar por las bolas c y d llega al tubo e, en el que sube para salir por último del aparato atravesando la bola f.

g. Cuando el tubo de combustiones está enteramente rodeado de ascuas y el desprendimiento de gas ha cesado, se sopla por encima de estas con un aventador de carton para favorecer su combustion. Si aumentando de este modo la temperatura tampoco se desprende gas, se pone el aparato de potasa horizontalmente sobre la mesa quitando el taquito de madera que le mantenia inclinado. Despues se separan las ascuas que rodean la parte posterior del tubo de combustiones y se coloca una de las pantallas delante de su parte adelgazada. El enfriamiento del tubo que se produce por esta operacion, unido á la absorcion del ácido carbónico hace que suba la lejia al aparato de potasa, primero poco á poco y despues con gran rapidez cuando ha llegado á la bola m. Si se ha puesto bien horizontal el aparato de potasa, la lejia no puede subir hasta el tubo de cloruro cálcico. Cuando la bola m está llena casi hasta su mitad de lejia se corta con una tenacilla ó con unas tijeras la punta adelgazada del tubo de combustiones: y una vez cortada, baja la lejia al aparato de potasa y se pone á la misma altura en los dos brazos. Se vuelve á inclinar de nuevo este último aparato lo mismo absolutamente que antes de la operacion, y se introduce el tubo de combustion por su estremidad cortada en el tubo de vidrio fijo al brazo de un porta-filtros § 141, 1, 11. Todos estos preparativos se hacen con la mayor rapidez posible: se adapta despues por medio de un corcho á la estremidad libre del aparato de potasa una bombilla con la que se aspira suavemente el aire contenido en el tubo, hasta que no se observan absolutamente las burbujas de gas que atraviesan el aparato de potasa: y entonces está terminada la análisis.

Se separa el aparato de potasa y luego el tubo de cloruro cálcico con el tapon con que estaba sujeto al tubo de combustiones: se quita despues este tapon, y se pone en seguida el aparato de cloruro cálcico debajo y la bola hacia arriba. A la media hora, esto es, cuando la temperatura de los dos aparatos se ha equilibrado con la de la atmósfera, se pesan por segunda vez, y las cantidades que resultan sirven inmediatamente para el cálculo de la análisis que casi siempre es justo.

Respecto del carbono, se obtienen cantidades muy aproximadas á la realidad, aunque generalmente 0,1 por 100 mas bajas, mas bien que altas. Esta dosificacion está espuesta á algunos errores que aunque pequeños de suyo lo son aun mas, porque casi todos se compensan recíprocamente. En primer lugar el aire que se hace atravesar por el aparato quita algunos vestigios de agua á la potasa. Este inconveniente insensible en las análisis bien dirigidas viene á ser de gravedad siempre que el desprendimiento de gas es tan rápido que llega á calentar la lejia, y tambien cuando se desprende del tubo de combustiones mucho oxígeno (§ 142, *bb*, y 146, *a*). Puede evitarse completamente este riesgo de error poniendo delante del tubo de lejia otro tubito recto lleno de hidrato de potasa sólido, que se pesa junto con el primero.

Ademas el aire que atraviesa el aparato lleva consigo algo de ácido carbónico de la atmósfera, cuyo peso se agrega al de la sustancia. Este inconveniente se remedia introduciendo por medio de un tapon la parte adelgazada del tubo de combustiones en otro lleno de potasa cáustica, antes de aspirar el aire.

Por último cuando hay que analizar sustancias que contienen mucha agua ó hidrógeno, puede suceder que se encuentre mas carbono que el que realmente contenga la sustancia analizada, porque el ácido carbónico absorvido por la lejía de potasa arrastre consigo algo de agua procedente de su incompleta desecacion al atravesar el cloruro cálcico. Se puede ocurrir á este grave riesgo de error colocando dos tubos de cloruro cálcico uno delante de otro, en vez de uno solo.

Debemos advertir que calculando por el antiguo equivalente del carbono 76,437, las diferencias entre los guarismos que arroja el cálculo y los hallados por la análisis son mucho mayores que empleando el nuevo equivalente 75,00.

Por lo general resultan para el hidrógeno números que son de 0,1 á 0,15 por 100 mayores de lo que deben ser en realidad, lo cual depende esencialmente de que el aire que se hace atravesar por el aparato trae consigo vapor de agua que aumenta el peso de la que se produce por la combustion de la sustancia. Para obviar este error se introduce la estremidad adelgazada del tubo de combustiones en un tubito lleno de fragmentos de potasa cáustica que es el mismo de que nos hemos valido para impedir que entre en el aparato el ácido carbónico de la atmósfera. Calculando los resultados de la análisis con el antiguo peso atómico del carbono, la diferencia entre la análisis practicada y la calculada es mayor que con el nuevo, porque el esceso que se obtiene por lo comun respecto del hidrógeno se aumenta aun mas.

Diremos sin embargo que todas las precauciones que acabamos de indicar por lo general son superfluas y que con frecuencia la accion beneficiosa que pueden ejercer sobre los resultados de la análisis está superabundantemente compensada por la dificultad que ofrece el uso de un aparato bastante complicado.

β. Cuerpos fijos y dificilmente combustibles, como resinas, ullas, etc.

§ 142.

Operando segun el método esplicado en *α* la combustion de los cuerpos de esta naturaleza, pueden quedar sin quemar algunas partículas de carbon. A fin de que la combustion sea completa se debe emplear uno de los métodos siguientes de los que el primero es el mejor indudablemente.

aa. Combustion por el cromato plúmbico. De todos los objetos que hemos dicho ser necesarios para las análisis orgánicas en el § 141, solo pueden suprimirse para el caso presente los marcados con los números 14 y 17; y hay que proveerse además de cromato plúmbico (§ 40, 2). Se llena enteramente de esta sal un tubo de combustiones que se debe elejir de poco diámetro y se calienta á la lámpara de alcool de Berzelius en un crisolito de porcelana ó de platino hasta que pase del color amarillo al pardo. Para usarle es menester esperar á que baje su temperatura á 100° C. ó aun menos. La análisis se debe conducir como la del § 141, con la diferencia de que es inútil desecar el aire del tubo, porque el cromato plúmbico no es tan higroscópico como el óxido cúprico.

bb. Combustion con el óxido cúprico y el clorato potásico. Para esta operacion no solo son necesarios todos los objetos enumerados en el § 141 sino tambien un poco de clorato potásico. Para privarle de toda el agua que contiene se le calienta hasta fundirle, y cuando está frio se le reduce á polvo grueso que se

conserva en vasos tapados y bien secos. Este análisis se debe conducir como la del núm. 141 con la sola diferencia de ser algo mayor la columna de óxido cúprico puro, que se coloca á la parte posterior del tubo despues de mezclarla íntimamente con 5 ó 6 decígramos de clorato potásico. Se debe tener mucho cuidado de que esta mezcla no llegue hasta cerca de la sustancia que hay que quemar, porque se podria perder algo de carbono que se combinaria en estado de ácido carbónico con la potasa que se forma siempre que se calienta fuertemente el cloruro potásico con el óxido cúprico, porque mediante el cambio de sus principios electro-negativos se produce sosa lija y cloruro cúprico volátil.

Cuando durante la combustion se va llegando cerca del punto del tubo en que se halla la mezcla de clorato y de óxido se debe adelantar el fuego con suma lentitud de modo que el clorato potásico se descomponga muy poco á poco; sin cuya precaucion el oxígeno se desprende con tal violencia que echa fuera del tubo el óxido cúprico y despide á larga distancia la lejía de potasa cáustica.

Empleando este método, se da márgen á un nuevo y grave riesgo de error que viene á aumentar la série de los que quedan mencionados en el § 141, y el cual procede de que la lejía del tubo de potasa se satura de oxígeno aumentando de peso, mientras que por otra parte las burbujas de gas que la atraviesan le quitan algo de agua. Estos dos efectos, aunque obrando en sentido contrario, no se compensan hasta el punto de que se deban despreciar cuando se trata de análisis muy exactas. El célebre Mulder que descubrió la singular propiedad que tiene la potasa de disolver el oxígeno, ha propuesto saturar de este gas la lejía del aparato de potasa antes de usarla: y para retener el agua, que se pese juntamente con este un tubito lleno de potasa cáustica sólida que se coloca en su estremidad anterior. (V. la esper. núm. 68).

7. *Cuerpos sólidos ó cuyas propiedades cambian á 100° C. y que por ejemplo, pierden agua.*

§ 143.

Si se aplicase á estas materias el procedimiento de análisis del § 141, parte del agua contenida en la sustancia, ó acaso esta misma, se volatilizaria al mezclarla con el óxido cúprico caliente, y sobre todo al espurar el aire del tubo antes de rodearle de arena caliente: pero si se operase en frio, el análisis daria mucha agua, porque la sustancia retiene con fuerza la humedad que roba de la atmósfera. Para analizar cuerpos de esta naturaleza se les debe aplicar uno ú otro de los métodos que vamos á indicar.

aa. Combustion con el cromato plumbico. Se opera como en el § 142, *aa*: se seca perfectamente un tubo ancho de vidrio, cerrado por una de sus estremidades, y se introduce en él el cromato plúmbico muy caliente: se tapa con un corcho bien seco, se deja enfriar y se continúa la operacion enteramente como la del § 141, sin mas diferencia que dejar enfriar el mortero ántes de hacer en él la mezcla. No hay que temer que durante esta atraiga la materia la humedad atmosférica, pues esto solo sucede cuando se tratan sustancias muy higroscópicas.

bb. Combustion con el óxido cúprico. La operacion es con corta diferencia igual á la que hemos descrito en el § 141 de la que únicamente difiere por el modo

de hacer la mezcla: para cuya confeccion nos valemos de un alambre retorcido en forma de tirabuzon por una de sus estremidades, y con un anillo en la otra para cojerle. Se toma un tubo de vidrio fundido por una de sus estremidades, de 65 centímetros de largo y bastante ancho para que el de combustiones entre en él con facilidad. Estando bien seco se introduce en él el óxido cúprico recien calcinado y todavia caliente: y se deja enfriar en él despues de taparle herméticamente con un corcho bien seco y cubierto con hoja de estaño. Veamos ahora el modo de hacer la mezcla. Se limpia el tubo de combustiones con un poco de óxido cúprico caliente, se introduce despues una capa de 16 á 22 centímetros tambien de óxido cúprico tomándole con el mismo tubo del otro mas grueso en que está este óxido calcinado, golpeando ligeramente el tubo sobre la mesa, para que se acomode bien. Se vuelve á tapar el tubo grueso, se echa la sustancia en el de combustiones y se le mezcla el óxido cúprico con el tirabuzon del alambre que se introduce hasta unos 6 centímetros mas arriba de la angostadura del tubo, revolviéndolo todo bien con él hasta que la mezcla sea bien íntima. Se echa en el tubo una nueva porcion de óxido cúprico operando lo mismo que la vez primera, hasta llenar sus dos tercios: se mezcla esta nueva porcion con la anterior por medio del alambre, y finalmente se llena el último tercio del tubo con óxido cúprico puro, sin mezclarle con las dos porciones anteriores, y procediendo á la combustion segun el § 141, sin aspirar préviamente el aire del tubo.

Hay necesidad de efectuar la mezcla de este modo para que el óxido cúprico no llegue á estar en contacto del aire cuya humedad absorve ávidamente. Escusado es decir que las análisis practicadas segun este procedimiento no son exactas sino cuando la mezcla se ha hecho con rapidez y destreza.

Cuando tengamos que analizar cuerpos que se volatilizan sin descomponerse como por ejemplo el alcanfor, se pueden tambien echar en pequeñas porciones sobre el óxido cúprico.

b. Cuerpos líquidos.

α. Volátiles, *como por ejemplo, el alcool y los aceites esenciales.*

§ 144.

Cuanto se ha dicho en el § 141, es aplicable á la análisis de todas estas sustancias, á escepcion de lo relativo á la mezcla, á la aspiracion del aire del tubo y á algunas de las precauciones indicadas respecto de los pesos. Se debe por consiguiente tener para el óxido cúprico un tubo como el de que se ha hecho mencion en el § 143, *bb*, y procurarse unas ampollitas ó bolas de vidrio destinadas á recibir los fluidos que se quieren quemar. Para hacer estas ampollitas se toma un tubo de vidrio fusible de paredes bastante gruesas y del diámetro de una pluma de escribir poco mas ó menos, y se estira del modo que indica la fig. 57, teniendo cuidado de que sus estremidades sean 30 centímetros mayores que lo que representa la figura. Se funde el punto *b* de la bola *a* hasta que se despren-

Fig. 57

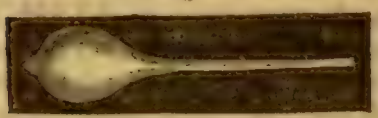


Fig. 58

da, y se la sopla si es necesario cortándola despues por c. Operando de este modo se hacen con el mismo tubo dos ó tres ampollitas, como la representada en la fig. 58. Decimos que se dejen las dos estremidades del tubo bastante largas para que al soplar aque Ls no penetre la humedad en su interior.

Se pesan dos de estas ampollitas primero vacías y despues llenas del líquido y cerradas á la lámpara. Para llenarlas se calientan en esta; y en estando calientes se mete su boca en el líquido que se quiere analizar, el cual se precipita dentro en cuanto baja la temperatura de la bola. Si el líquido es muy volátil, la primera porcion que entra en la bola se reduce á vàpor y echa fuera todo el líquido con el aire que habia todavia dentro, y luego que está enteramente fria vuelve á subir el líquido llenándola del todo.

Cuando el fluido es menos volátil no llega primero sino una muy pequeña cantidad á la bola, la cual se calienta de nuevo para volatilizar el líquido y en seguida se vuelve á sumerjir en él la boca de aquella que se deja hasta la mitad segun se va enfriando. Se debe sacudir con fuerza la ampollita para echar fuera toda porcion de líquido contenido en el cuello: en seguida se cierra sin detencion á la lámpara.

Para usar estas ampollitas hay que trasladar desde el tubo grueso una capa como de 6 centímetros de larga de óxido de cobre al tubo de combustiones; se hace una raya con una lima en el cuello de una de las bolas rompiendo su punta y se echa una y otra en este último tubo sobre el óxido cúprico. Sobre esta ampollita se pone una segunda capa de óxido cúprico de 6 á 8 centímetros de grueso, y encima una segunda ampollita del mismo modo que la primera, acabando de llenar casi enteramente el tubo con óxido cúprico, golpeándole despues de plano sobre una mesa para apretar bien el óxido, pudiendo empezar al momento la combustion. Conviene tomar completamente la parte anterior del tubo con óxido cúprico en pedacitos pequeños (§ 10, 1.°) para impedir que algo de vapor deje de quemarse, lo que es fácil suceda si el espacio destinado á dar paso á los gases es demasiado grande.

Cuando tengamos que tratar sustancias escesivamente volátiles hay que tomar el mayor cuidado y hacer algunas modificaciones al procedimiento de combustion, usando las pantallas dobles. Se calienta primero hasta el rojo la parte anterior del tubo procurando resguardar el resto de él de la accion del fuego por medio de las dos pantallas. Despues se pone una ascua debajo de la segunda tela del tubo para que no se condense en ella nada de la sustancia que hay que quemar y en seguida se arrima otra ascua á la primera de las ampollitas, cuyo contenido trasformándose al momento en vapor sale fuera. Este vapor pasando sobre el óxido cúprico enrojecido, se quema produciendo un desprendimiento de gas. Calentando de este modo y con mucha suavidad la primera y despues la segunda ampolla, se obtiene un desprendimiento regular de gas que conviene sea mas bien algo lento que demasiado rapido. Si no se toma esta precaucion y se calienta repentinamente, la lejía de potasa es despedida fuera del aparato y perdida la análisis. Luego que la corriente de gas se modera, se rodea todo el tubo con ascuas y se continúa la operacion como de ordinario. Si el aire que se aspira despues de la combustion tiene olor empireumatico es señal de que esta no ha sido perfecta.

β. **Fijos, *como por ejemplo los aceites grasos.***

Para la combustion de estos cuerpos se emplea el cromato plúmbico, ó bien óxido cúprico y clorato potásico, conduciendo la operacion como hemos dicho en el § 142. Se pesa la sustancia en un tubito y se mezcla con el óxido cúprico del modo siguiente. Se introduce primero en el tubo la mezcla de óxido cúprico y de clorato de potasa, ó bien cromato plúmbico hasta que ocupe un espacio de 6 centímetros, y encima se echa el tubito lleno de aceite derramando este dentro, de modo que se estienda por la materia comburente, teniendo cuidado de que no llegue hasta el primer cuarto ó tercio anterior del tubo ni tampoco á su parte superior á donde vendrá á establecerse el canal por donde pasan los gases. Acto contínuo se acaba de llenar casi enteramente el tubo con óxido cúprico ó cromato plúmbico que se haya dejado enfriar en un tubo mas ancho, y se tiene cuidado de que penetren dentro del tubito en que se hallaba la sustancia que hay que quemar. En seguida se cubre todo al rededor con arena caliente el tubo de combustiones para que el cuerpo graso adquiera bastante fluidez y pueda ser absorvido del todo por el comburente; se aspira el aire, si es necesario y se puede empezar la combustion. Conviene tomar un tubo bastante largo y emplear el cromato plúmbico, en cuyo caso se debe calentar fuertemente el tubo para que entre en fusion la materia. Cuando hay que quemar cuerpos grasos sólidos, ceras ó resinas que no se pueden pulverizar ni por consiguiente mezclar, como se acostumbra, con el comburente, se tratan como los aceites fijos. Para pesarlos se echan en unas canalitas de vidrio que se hacen hendiendo á lo largo un tubo y cortándole en pedazos del tamaño que se desee, las cuales se pesan vacías primero y luego despues de fundir en ellas la sustancia que se quiere analizar; haciéndolas en seguida deslizar por el tubo hasta que lleguen al cromato plúmbico ó mezcla de óxido cúprico y clorato potásico. Se funde acto contínuo la sustancia haciendo que se estienda por el interior del tubo y se continúa la operacion lo mismo que con los aceites fijos.

B. Analisis de los compuestos formados de carbono, hidrógeno, oxígeno y azoe.

§ 146.

Para conocer la cantidad de los principios de los cuerpos de esta naturaleza se hacen siempre dos análisis: una á fin de dosificar el carbono en forma de ácido carbónico y el hidrógeno en estado de agua; y la otra para dosificar el azoe en estado gaseoso ó en forma de cloro platinato amónico: el peso del oxígeno se dosifica siempre por diferencia.

Como la presencia del azoe en una sustancia ejerce grande influencia sobre la dosificacion de su carbono y de su hidrógeno, no solo trataremos aqui de la dosificacion del azoe sino tambien de las modificaciones que hay que introducir en la del carbono y del hidrógeno siempre que la sustancia es azoada.

***α.* Dosificacion del carbono y del hidrógeno en las materias azoadas.**

Cuando se calcinan fuertemente sustancias orgánicas azoadas en union del óxido cúprico ó el cromato plúmbico, se desprende con el ácido carbónico y el vapor de agua parte del azoe en forma de tal, y parte en la de óxido nítrico que se transforma total ó parcialmente en ácido nitroso en contacto del oxígeno contenido en el aire del aparato. Por consiguiente si se analizasen las sustancias azoadas segun los procedimientos descritos en el § 141 y siguientes, resultarian para el carbono

cantidades muy grandes procedentes de que el tubo de potasa no absorveria solamente el ácido carbónico, sino tambien el nitroso y el óxido nítrico, el cual se descompone lentamente en presencia de la potasa cáustica en ácido nitroso que se une á ella y óxido nitroso que se desprende. Para ocurrir á este grave riesgo de error se emplea un tubo de combustiones 14 ó 16 centímetros mas largo que los que se usan comunmente: se introduce en él el combustible y la materia que hay que quemar, siguiendo el procedimiento que hemos indicado en otro lugar, y se acaba de llenar el tubo con una capa de torneaduras de cobre delgadas y bien limpias (§ 40, 6) que tenga de 10 á 14 centímetros de alta. Cuando se quiere efectuar la combustion se empieza por calentar primero las torneaduras de cobre hasta el color rojo, teniendo cuidado de mantenerlas á esta temperatura mientras aquella se verifica. Por lo demas se deberán observar las mismas precauciones que para todas las demás combustiones. La teoría del cobre metálico se funda en que descompone al calor rojo todos los óxidos de nitrógeno absorviendo su oxígeno y dejando libre el azoe puro: y como esta descomposicion no la produce sino al rojo vivo, se debe tener cuidado de que se mantenga esta temperatura mientras dure la combustion.

b. Dosificacion del azoe de los compuestos orgánicos.

Dos métodos hay muy diversos, segun antes hemos apuntado, de dosificar el azoe: el uno consiste en apreciar su volúmen en estado gaseoso; y el otro en calcularle despues de transformarle en amoniaco y este á su vez en cloro-platinato amónico.

a. *Dosificacion del azoe en volumen.*

A dos tipos principales pueden reducirse los diferentes métodos que se han propuesto para resolver esta cuestion: los unos analizan la totalidad del azoe contenido en un peso dado de la sustancia: el otro que los otros se limitan á dar á conocer la relacion que existe entre el azoe y el ácido carbónico producidos; por lo que se requiere el conocimiento de la cantidad de carbono contenido en la sustancia para poder calcular el peso del azoe que se halla en ella. Los que se fundan en el primero de estos principios se denominan *métodos cuantitativos*; y se aplica el nombre de *métodos cualitativos* á los que estriban en el segundo. Pondremos un ejemplo de cada uno de estos métodos de dosificacion procurando escojer los mas fáciles de ejecutar y de resultados mas exactos.

§ 117.

aa. *Dosificacion cuantitativa del volúmen de azoe segun Liebig.*—Este método no es aplicable mas que á las sustancias que contienen muy poco azoe relativamente á su carbono. Al fin de este párrafo nos ocuparemos de este procedimiento. Los objetos necesarios para su aplicacion son los siguientes:

1. Seis ó ocho tubos de vidrio fuerte, graduados con exactitud, de unos 30 centímetros de largos y cuyo diámetro sea de cerca de 11 milímetros.

2. Una campana de pie, tambien de vidrio fuerte, ensanchada en su parte superior en forma de una taza como demuestra la figura 60.

3. Una botella con la estremidad inferior encorvada hácia arriba, fig. 60.

4. Mercurio en cantidad mas que suficiente para llenar toda la campana de gas.

5. Una cubeta para el mercurio.

6. Lejia de potasa cáustica.

7. Un tubo de combustiones de 70 centímetros de largo cerrado por una estremidad pero no adelgazado en punta: otro para conducir los gases (fig. 59): y por último un hornillo de combustiones bastante largo.

8. Oxido cúprico, que no es requisito indispensable que esté recien calentado al fuego rojo.

9. Torneaduras de cobre.

Se pone en la parte posterior del tubo de combustiones una capa de 6 centímetros de alta de óxido cúprico, se le mezclan unos 0,500 gr. de la sustancia reducida á polvo lo mas sutil posible, y cuyo peso no es necesario saber con una esquisita exactitud, juntamente con bastante óxido cúprico para poder llenar el tubo hasta su mitad. Se introduce la mezcla en el tubo y se le añade una nueva capa de óxido cúprico puro; despues de lo cual se acaba de llenar como hasta 14 centímetros con torneaduras de cobre.

Se adapta al tubo de combustiones el destinado á conducir los gases, y despues se le coloca en el hornillo calentándole en el sentido de adelante á atrás y teniendo cuidado de que las torneaduras de cobre se mantengan vivamente enrojecidas. Cuando casi va ya quemada la cuarta parte de la mezcla y que por consiguiente es probable que los productos de la combustion hayan lanzado fuera todo el aire atmosférico del tubo, se vuelve sobre la boca del que conduce el gas uno de los tubos graduados y llenos de mercurio hasta sus tres cuartas partes: dejando entonces derramar el mercurio, se observa el tubo de verter mercurio dentro del tubo se observa esto en el sentido de su longitud y si no se percibe absolutamente color rojo, se puede segurar que los gases que contenia no encerraban el menor indicio de óxido cúprico. Para llenar de mercurio los tubos delgados de que acabamos de hablar, de manera que no quede dentro de ellos nada de aire, es preciso llenarlos primero casi enteramente de mercurio, tapar con el dedo y darles vuelta en todos sentidos para desprender de sus paredes todas las burbujas de gas que queden adheridas á ellas, despues de lo cual se les llena completamente de mercurio y se colocan en la cubeta. Luego que por el medio que acabamos de decir nos hemos cerciorado de que el gas no contiene óxido nítrico se llenan con el gas que desprende todos los tubos graduados unos despues de otros, del modo que representa la fig. 59, cuidando de no calentar el tubo de combustiones sino con mucha lentitud y con toda la regularidad posible. Es necesario numerar con cuidado todos los tubos segun se van llenando para saber qué órden han guardado en esta operacion. Para conducir una análisis de esta naturaleza hace falta un ayudante que sostenga los tubos mientras se llenen, ó construir un aparato capaz de contener á la vez 6 ú

Fig. 59

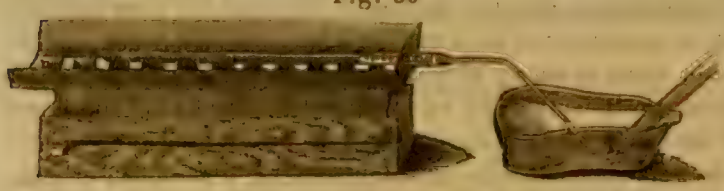


Fig. 60

8 tubos llenos de gas. En la obra titulada *Chem. Laborat. zu Giessen*, von J. P Hofman Heidelberg 1842: se halla un diseño en una cuba de mercurio dispuesta de esta manera.

Luego que estan llenos todos los tubos graduados, se toman unos despues de otros y se analiza la mezcla gaseosa que contienen. Se sumerge primero el tubo graduado por algun tiempo en el mercurio que hay en la campana de pie de la fig. 60, para que los dos adquieran la misma temperatura. En seguida se levanta el tubo hasta que el mercurio esté al mismo nivel por dentro que por fuera: se lee entonces el número de grados y se apunta con exactitud (§ 12.) Se llena casi enteramente la bombilla *g* con la legia de potasa cáustica, de la que se hace pasar una pequeña cantidad al tubo graduado, sopiando con precaucion en la bombilla que se debe retirar al punto. Para facilitar la absorcion del ácido carbónico por la potasa se sumerge el tubo graduado en el mercurio levantándole muchas veces de seguida; despues se restablece el nivel del mercurio en la parte interior y exterior del tubo y se anota el número de grados que quedan. Se puede despreciar la presion que ejerce la columnita de potasa cáustica. Restando el gas hallado despues de la absorcion del ácido carbónico del primitivo volúmen del gas ó sea del azoe mas el del ácido carbónico, la diferencia espresa la cantidad de este último. Luego que se ha analizado de esta manera el contenido de uno de los tubos se limpia el mercurio lavando la primera con agua acidulada con ácido nítrico, y despues con agua pura esprimiendo en seguida con papel de estraza y procediendo de la misma manera á la análisis del segundo tubo. Por lo general la análisis de cada uno da cantidades bastante semejantes: pero pudiera muy bien suceder que no fuese asi, lo que acontece siempre que las sustancias azoadas que se analizan se fraccionan en muchos productos volátiles antes de quemarse enteramente. En todo caso se toma el término medio de las cantidades obtenidas y se considera que se acerca tanto mas á la verdad, cuanto mas se aproximan á las cantidades obtenidas por la análisis de cada tubo. En caso de que los gases de los primeros tubos contuviesen una porcion notablemente grande de azoe, lo cual no puede ser debido sino á que no ha desaparecido enteramente del tubo de combustiones el aire, no se hace cuenta para nada de estos tubos en el cálculo de la análisis.

La relacion en volúmen del ácido carbónico y del azoe espresa directamente y sin ningun género de cálculo la que existe entre los equivalentes del carbono y los del azoe en la sustancia, puesto que al quemarse cada equivalente de carbono se une con dos de oxígeno, sin variar de volúmen, y cada equivalente de azoe corresponde tambien á dos volúmenes de este gas.

De modo que si hemos hallado que el ácido carbónico está con el azoe en relacion de 4 á 1, sabemos que el cuerpo analizado encierra para 4 equivalentes de carbono (= 4 × 75 = 300) 1 de azoe (= 175): luego si en 100 partes de la sustancia hay 26 de carbono, contendrá 15,17 de azoe, puesto que 300 : 175 :: 26 . x = 15,17.

El método de dosificacion del azoe que acabamos de describir da siempre cantidades demasiado grandes de este cuerpo, por que no se puede echar fuera del tubo de combustiones enteramente el aire atmosférico. Este riesgo de error no impide sin embargo, conocer esactamente la relacion de los gases cuando provienen de una sustancia muy azoada; asi por ejemplo, si resulta para el azoe la re-

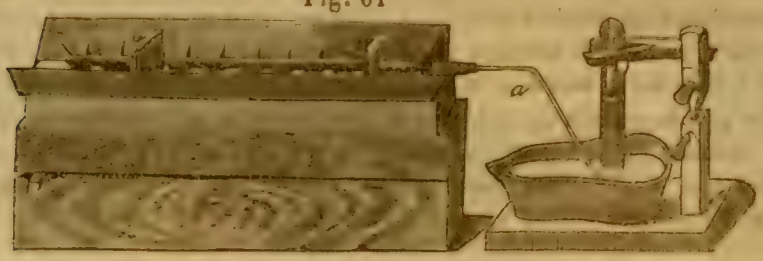
cion de 1: 4,1, se ve desde luego que hay que rectificarla, reduciéndola á 1: 4. En cambio, no es posible aplicar este método á la análisis de las sustancias poco azoadas pues la esperiencia ha demostrado que no da resultados esactos respecto de las sustancias que contienen azoe en la relacion de 1 equivalente de este gas para 8 de carbono.

§ 148.

bb. Dosificacion del volúmen de azoe segun M. Dumas.—Este procedimiento de análisis se aplica á la de todos los compuestos orgánicos azoados, como tambien á la de los nitratos. Es necesario para poderle practicar tener ademas de los objetos de que se ha hecho mencion, en el § 147, del núm. 4 al 9, y los de que se ha hablado en el § 141, para hacer los pesos de la mezcla, un tubo de vidrio graduado que quepa unos 200 centímetr. cub. Este tubo debe estár esmerilado por su parte inferior de modo que se pueda tapar con una placa de vidrio tambien esmerilada. Hay ademas necesidad de un barómetro y de un termómetro.

Se toma un tubo de combustiones cerrado por una de sus estremidades en semiesfera, de 77 centímetros de longitud, y se echa en su fondo una capa de 46 á 48 centímetros de alta de bicarbonato sódico seco, sobre la que se añade otra de tres á cuatro centímetros de óxido cúprico y encima la mezcla tan íntima como sea posible de 0,300 gr. ó 0,600 de sustancia, segun que sea mas ó menos rica de azoe, con óxido cúprico. Se echa en seguida en el tubo el óxido con que se ha lavado el mortero, una capa de óxido puro y por último una columna como de 14 centímetros de alta de torneaduras de cobre bien puro. Se adapta el tubo de desprendimiento de gas *a* (fig. 61) al tubo de combustiones que se pone en el hornillo, y despues

Fig. 61



se calientan suavemente los cinco primeros centímetros de la parte posterior del tubo, teniendo cuidado de que no esté espuesto á la accion del fuego el resto de este, valiéndose para ello de las dos pantallas, y se continúa calentándo hasta enrojecerle. El bicarbonato sódico se descompone; el ácido carbónico que se desprende echa fuera del tubo todo el aire contenido en él. Cuando ha durado cierto tiempo el desprendimiento de gas, se sumerge en el mercurio la estremidad del tubo de desprendimiento, y se vuelve sobre ella una campana llena de lejia de potasa cáustica, calentándo una nueva aunque pequeña cantidad de bicarbonato. Si las burbujas de gas son absorvidas en totalidad al momento de llegar á la probeta, es señal de que no hay aire en el tubo, y entonces se puede comenzar la combustion. En caso contrario se debe continuar el desprendimiento de ácido carbónico hasta que salga del tubo enteramente puro.

Empezada la combustion se hace llegar gas al tubo graduado, cuyos dos tercios deben estar llenos de mercurio y el resto de una fuerte lejia cáustica. Para preparar el tubo de este modo se echa primero en él el mercurio, quitandole las burbujas de aire golpeándole, y encima la potasa cáustica como hasta la distancia de

nos á milímetros de su boca, y se acaba de llenar casi hasta que está á punto de verterse echando con precaucion agua pura sobre la lejía cáustica. Se tapa herméticamente el tubo con el vidrio esmerilado que se adapta deslizándole sobre sus bordes; se le da vuelta en el mercurio y se quita el vidrio que le tapa; por este medio se llena el tubo con facilidad y sin que se ataquen las manos con la lejía cáustica. Entonces se calienta como en las combustiones comunes empezando por la parte anterior del tubo y retirando poco á poco el fuego hácia atrás hasta que la combustion sea completa. Llegado este punto, se descompone el resto del bicarbónato sódico para que el ácido carbónico que se desprende eche dentro del tubo graduado todo el gas que puede hallarse en el de combustiones. El tubo graduado se levanta y se baja en el mercurio hasta que el volúmen de gas no disminuya, ó en otros términos hasta que se haya absorvido todo el ácido carbónico. Entonces se quita el tubo graduado sumergiéndo su base en un platillo lleno de mercurio y todo se echa en una gran campana de pie, llena de agua hervida. Quitando entonces el platillo, el mercurio y la lejía de potasa caen al fondo del vaso y son reemplazados por el agua. Se sumerje mas la campana para establecer el nivel interior del agua con el esterior y se anota en seguida con exactitud el volúmen del gas, la altura barométrica y la temperatura circundante. Con estos datos se puede deducir del volumen del gas su peso, despues de las correcciones oportunas para reducir el primero á la presion y temperatura normales, como tambien para rectificar cualquier error resultante del vapor de agua de que está saturado. Véase mas adelante el método de *los análisis*. Las cantidades que arroja este método suelen ser generalmente de 0,2 á 0,3 por 100 mayores de la realidad; lo cual es debido á que la corriente de ácido carbónico con que se limpia el tubo antes de la combustion, jamas se lleva todo el aire que rellena el óxido cúprico por mucho que se continúe.

5. Dosificacion del azoe en gases, segun el método de MM. Varrentrapp y Will.

§ 110.

Este método de análisis es aplicable á todas las materias azoadas que se contienen este cuerpo bajo la forma de óxido, y está basado en el mismo principio que hemos establecido para descubrir el azoe en las sustancias orgánicas (§ 110, 4, *a*) á saber: que cuando se calientan hasta el rojo con hidratos alcalinos las sustancias azoadas, se descompone el agua contenida en estos hidratos, dirigiendose su oxígeno sobre el carbono para formar ácido carbónico, y su hidrógeno, al momento que se forma, sobre el azoe de las sustancias, produciendo amoniaco.

Cuando se tratan, segun este procedimiento sustancias muy ricas en azoe, como por ejemplo el ácido úrico, el urico, etc., no se transforma en amoniaco todo el que contienen en los primeros momentos de la combustion, sino que uniéndose una parte con otra porcion del carbono de la sustancia, forma cianógeno que se une con el potasio, ó ácido ciánico que se combina con el óxido potásico. La formacion de estos compuestos cianogenados no influye desfavorablemente en la análisis, segun la esperiencia ha demostrado, porque calentándolos bastante y empleando una cantidad suficiente de hidrato alcalino, tambien los cianuros y cianatos alcalinos producen amoniaco.

En todas las sustancias orgánicas azoadas predomina mucho el carbono, de modo que cuando se oxida este último á espensas del oxígeno del agua, se desprende

siempre una cantidad de hidrógeno mas que suficiente para transformar todo el azoe en amoniaco, segun lo espresa la ecuacion: $C_2N + 4HO = 2CO_2 + NH_3 + H$.

El hidrógeno en esceso se desprende libre, ó bien despues de unirse con una porcion del carbono no oxidado, para formar segun la temperatura á que se opera carburo hídrico, bihídrico ú otros hidrógenos carbonados que se condensan facilmente y cuyo vapor diluye en algun modo el amoniaco que se desprende. Como para que la operacion salga bien es indispensable que esté el amoniaco diluido de esta manera, debemos decir antes de todo que cuando se queman materias muy azoadas, es conveniente mezclarlas con sustancias no azoadas, tales como el azúcar puro, para que se produzca un desprendimiento suficiente de hidrógeno.

El procedimiento que se usa para recojer y dosificar el amoniaco es tan sencillo que no necesitamos advertir aqui nada acerca de él.

1. *aa. Aparatos y drogas* Todos los utensilios indicados en el § 141 para pesar y mezclar la sustancia.

2. *Un tubo de combustiones.* Debe tener de 50 á 52 centímetros de largo por 75 milímetros de ancho poco mas ó menos, y estar estirado á la lámpara por una de sus estremidades con la punta levantada y cerrada, y los bordes de la abertura del lado opuesto redondeados tambien á la lámpara (§ 141). Este tubo se pone en un hornillo de combustiones como el del § 141.

3. *Cal sodada.* (§ 40, 4). Se toma la suficiente cantidad de esta mezcla para llenar el tubo de combustiones y se calienta suavemente en una cápsula de platino ó de porcelana hasta secarla bien. Conviene mezclar la cal sodada todavía caliente con las sustancias que no son volátiles.

4. *Asbesto.*—Para usarle se espone antes en un crisol al calor rojo.

5. *Un tubo de bolas de Varrentrapp y Will.* Vease su diseño en la fig. 62. Para llenarle se mete la estremidad adelgazada en clórido hídrico de la densidad de 1,13 y se aspira al mismo tiempo por la opuesta *d* hasta que el nivel del ácido suba en el aparato hasta el punto que se marca en la fig. 62.

6. *Un tapon flexible* y agujereado con limpieza destinado á cerrar herméticamente el tubo de combustiones, y á recibir la estremidad *d* del tubo de bolas.

7. *Una bombilla aspiratoria* con algunos fragmentos de potasa cáustica dentro: y provista de su tapon agujereado para dar paso á la estremidad adelgazada del tubo de bolas, cuando se quieren aspirar los gases contenidos en el tubo de combustiones.

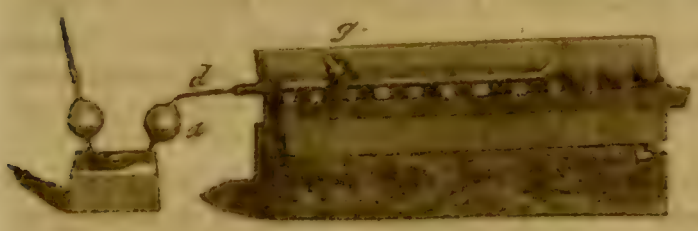
Omitimos hacer mencion de los reactivos necesarios para terminar la operacion, de los que nos ocuparemos en otro lugar.

bb. Practica. Se llena hasta su mitad el tubo de combustiones con la cal sodada bien seca, y se vacia en un mortero de porcelana caliente, si puede ser, en el que se mezcla con la mayor exactitud con la sustancia analizable pesada de antemano (§ 141). Se debe tener cuidado de no comprimir demasiado la sustancia, mientras se mezcla. En el fondo del tubo se ponen 3 centímetros poco mas ó menos de cal sodada pura, y en seguida se introduce como de ordinario la mezcla que debe ocupar como unos 25 centímetros, echando encima cerca de 6 centímetros de cal sodada con que se ha limpiado el mortero, y por último otra capa de 14 centímetros poco mas ó menos de cal sodada pura, de modo que á la punta del tubo quede vacío un espacio como de 3 centímetros. Se tapa con un tapon flojo de asbesto la estremidad libre del tubo, y se golpea sobre una mesa para formar el cana-

lito por encima de la mezcla. Entonces se coloca el tubo en un hornillo de combustiones, se le adapta el tubo de bolas por medio del corcho y se concluye de montar el aparato del modo que indica la figura 62.

Se prueba á ver si cierra bien el aparato calentando el aire de la bola *a* hasta hacer salir algunas burbujas y observando si á medida que se enfria la bola sube el líquido en su interior á mayor altura sobre el nivel que guarda en la otra. Si cierra bien, se rodea de ascuas la parte anterior y despues se va retirando hácia atrás el fuego hasta enrojecer todo el tubo, absolutamente lo mismo que se practica en las combustiones ordinarias (§ 141).

Fig. 62



Debe tenerse cuidado de conservar constantemente al rojo vivo la parte anterior del tubo para impedir la formacion de carburos de hidrógeno líquidos que sino se tiene esta precaucion se condensan en el tubo de bolas perjudicando la dosificacion.

El tapon se debe calentar suavemente para que no retenga nada de agua ni por consiguiente de amoniaco. La combustion ha de conducirse de modo que no se interrumpa el desprendimiento de gas, aunque lento. Vale mas si no se puede pasar por otro punto activar la combustion muy rápidamente que no esponerse á que se interrumpa la corriente de gas; en cuyo caso el clórido hídrico sube á la bola *a* de donde pasa al tubo *b*, con tal violencia muchas veces que salta al tubo de combustiones y echa á perder la análisis. Este accidente tiene lugar siempre cuando se queman sustancias muy azoadas, por mucho cuidado que se lleve, porque el clórido hídrico tiene tan enorme afinidad con el gas amoniaco casi puro que llena el tubo de combustiones. Para evitar este inconveniente se mezcla la sustancia analizable con otras no azoadas como por ejemplo, azucar puro; las cuales producen abundantes gases incapaces de ser absorvidos por el clórido hídrico y que diluyen el amoniaco lo bastante para impedir que el clórido hídrico vuelva atrás.

Una vez enrojecido el tubo de combustiones en toda su longitud cesa enteramente el desprendimiento de gas tan luego como está oxidado todo el carbono existente en la mezcla, lo que se conoce con facilidad en que esta se vuelve enteramente blanca. Entonces se rompe la punta adelgazada del tubo de combustiones y se aspira en una bombilla puesta en la estremidad delgada del tubo de bolas todo el amoniaco contenido en aquel, el cual viene á fijarse totalmente sobre el clórido hídrico. Para no recibir al aspirar los vapores de este, es bueno poner en la bombilla algunos pedacitos de potasa cáustica.

Cuando se trata de analizar las sustancias azoadas líquidas se pesan en unas ampollas de vidrio continuando la operacion absolutamente lo mismo que se ha indicado en el § 141, sin otra diferencia que la de sustituir la cal sodada al óxido cúprico. Para quemar los líquidos deben usarse tubos mayores que para los sólidos.

A fin de asegurar el buen éxito de la combustion se calienta primero fuerte-

mente el tercio anterior del tubo, y despues suavemente las ampollas para hacer salir el líquido que contienen, el cual se reparte con uniformidad en la parte media del tubo. Se va avanzando entonces suavemente el fuego y se obtendrá un desprendimiento gaseoso bien uniforme y una análisis perfecta.

Acabada la combustion se vacia en una capsulita de porcelana el contenido del tubo de bolas vertiéndole por la estremidad delgada: se lava despues el aparato con una mezcla de alcool y eter primeramente, y luego con agua hasta que el líquido no salga ácido; y se reunen las aguas de locion con la disolucion clorídrica del amoniaco. El aparato se debe lavar con una mezcla de alcool y eter para quitar los carburos hídricos que adheridos á sus paredes impiden que las moje el agua y que la locion sea completa.

Se echa un esceso de clórido platínico en la solucion clorídrica del amoniaco y se evapora todo hasta sequedad en baño de agua sobre una lámpara de alcool (§ 22, fig. 11). Sobre el residuo de la evaporacion se echa una mezcla de dos volúmenes de alcool absoluto y uno de eter: si el líquido toma color amarillo vivo podemos tener seguridad de que se ha empleado suficiente clórido platínico: en caso contrario hay que añadir á la mezcla nueva cantidad de esta sal.

Este líquido lo disuelve todo menos el cloro-platinato amónico, que se recoje sobre un filtro desecado á 100°, en el que se lava con la mezcla ya dicha de alcool y eter, despues se seca y se pesa (§ 73). Obtenido de este modo el cloroplatinato, no siempre tiene un hermoso color amarillo, sino que es de un amarillo oscuro, casi pardo; lo cual es debido á que el clórido hídrico tenia en disolucion carburos hídricos poco volátiles que se han ennegrecido mientras se evaporaba el ácido. Felizmente la esperiencia directa ha demostrado que esta coloracion del cloro-platinato no influye de un modo desfavorable en los resultados de la análisis.

Para comprobar la análisis y cerciorarse de la pureza del cloro-platinato amónico se le puede tambien transformar en platino metálico, segun el § 94; pero por lo comun, es inútil esta precaucion.

Las cantidades que se obtienen por este método analítico, son bastante exactas: pues que en general solo son de 0,1 á 0,2 por 100 menores de la realidad: y esto proviene de que los gases que atraviesan el tubo de bolas arrastran consigo las pequeñas porciones de cloruro amónico que se producen, las cuales pueden fácilmente verse condensar en la parte adelgazada del tubo de bolas. Si resultan números muy altos, debe atribuirse á que el clórido platínico que se ha empleado no es enteramente puro.

C. Análisis de las sustancias orgánicas sulfuradas.

§ 150.

Si para dosificar el carbono en una combinacion orgánica sulfurada, se tratase de emplear el procedimiento comun de análisis, es decir, quemándole con el óxido cúprico ó con el cromato plúmbico, resultarian cantidades muy elevadas de ácido carbónico, porque el azufre produce al oxidarse ácido sulfuroso cuyo peso se agrega al del ácido carbónico, en razon de que estos dos ácidos se condensan en el tubo de bolas lleno de potasa. Para evitar este grave riesgo de error, se coloca entre el tubo de cloruro cálcico y el de potasa, otro de 10 á 12 centímetros de largo lleno de sobreóxido plúmbico perfectamente seco. El sobreóxido plúmbico absorve el ácido sulfuroso, pasando al estado de sulfato plúmbico, como lo espresa la ecuacion

$PbO_2 + SO_2 = PbO, SO_3$, de modo que el ácido carbónico llega enteramente puro al tubo de potasa.

La presencia del azufre en las sustancias orgánicas azoadas, no tiene la menor influencia sobre los métodos de dosificacion del azoe indicados en los §§ 148 y 149.

El azufre se dosifica siempre en las sustancias orgánicas bajo la forma de sulfato barítico, despues de oxidarlas por la via seca ó por la húmeda: el primer medio de oxidacion es el mas seguro.

1. Se mezcla bien la sustancia pesada antes, con una mezcla seca de dos partes de carbonato barítico y una de nitrato potásico. La mezcla se pone en un tubo de combustiones corto y estrecho, y encima una pequeña columna de las dos sales en cuestion bien puras; en seguida se calienta el tubo de adelante atrás hasta el rojo. Despues de haberle dejado enfriar se desprenden con cuidado todas las cenizas y se introduce todo en una larga probeta de pie, y en seguida se llena el tubo de clórido hídrico diluido en agua, se tapa la probeta con un vidrio de reloj y se deja en reposo. El nitrato potásico se disuelve, así como tambien el carbonato barítico no descompuesto: solo el sulfato barítico queda sin disolver. Se echa sobre un filtro y se dosifica segun el método descrito en el § 100. Cuando se quiere dosificar el azufre que existe en los compuestos volátiles, es preciso pesarlos en una ó dos ampollas de vidrio; y hacer que pase en vapor por una mezcla incandescente de carbonato barítico y de nitrato potásico, § 144.

2. Se mezcla la sustancia que hay que oxidar con el ácido nítrico rojo fumante, ó bien con una mezcla de ácido nítrico y de clorato potásico, y se calienta, si es necesario, al fin de la operacion hasta que se haya oxidado toda la sustancia. Para poder oxidar de este modo las sustancias volátiles es menester introducirlas en ampollitas de vidrio y pesarlas con ellas (§ 144). Se corta el cuello de estas ampollas y se echan en un balon de cuello largo lleno de ácido nítrico rojo y fumante. La oxidacion se verifica muy lentamente en el cuello estrecho de la ampolla, y puede efectuarse casi sin pérdida alguna, teniendo cuidado de inclinar y calentar el cuello del balon.

El ácido sulfúrico que se forma por la accion del ácido nítrico sobre el azufre se trata segun el § 100.

Cuando las sustancias orgánicas sulfuradas contienen oxígeno se dosifica este por pérdida.

D. Análisis de las sustancias orgánicas que contienen cloro.

§ 151.

Si se quemasen las sustancias orgánicas cloradas con óxido cúprico, se formaria cloruro cuproso volátil que se condensaria en el tubo de cloruro cálcico y falsearia la desecacion del agua. Este inconveniente y todos los demas que puede producir el cloro libre, puede evitarse, quemando las sustancias orgánicas cloradas con cromato plúmbico, segun ya hemos dicho en el § 142. El cloro queda entonces en el tubo de combustiones bajo la forma de cloruro plúmbico.

El cloro siempre se dosifica en estado de cloruro argéntico.

Se calcina la sustancia en un tubo de combustiones, despues de triturarla con suficiente cantidad de una mezcla hecha con 3 partes de hidrato cálsico, y 1 de hidrato sódico (§ 40, 4). Cuando la sustancia es volátil se hace atravesar su va-

por sobre la mezcla dicha calentada hasta el rojo (§ 149): la masa calcinada se disuelve en ácido nítrico muy diluido en agua y se precipita el líquido con nitrato argéntico (§ 107).

Por lo comun es mas fácil dosificar el cloro en las sustancias orgánicas cloradas cuando son muy ácidas, como por ejemplo, en el ácido cloro-salicílico. Muchas veces es suficiente disolverlas en un esceso de potasa cáustica diluida en agua, evaporar esta solucion y calcinar el residuo para obtener bajo la forma de cloruro alcalino, todo el cloro contenido en la sustancia orgánica.

Las combinaciones orgánicas bromadas se analizan absolutamente del mismo modo que los compuestos clorados correspondientes.

C. Analisis de las sustancias organicas que contienen materias inorganicas.

§ 152.

Al tratar de analizar sustancias orgánicas que contienen principios minerales, es preciso conocer de antemano el peso y las propiedades de estos últimos antes de pasar á la dosificacion del carbono, del hidrógeno y otros principios. Es claro que no sabiendo sin esta análisis prévia cuanta materia orgánica contiene la sustancia que se analiza, tampoco se puede conocer su composicion, puesto que todas las sustancias inorgánicas se dosificarian como si fuesen oxígeno juntamente con la cantidad de este que contuvieran.

Cuando las materias de que vamos hablando son sales ó compuestos análogos, se dosifica su base por el procedimiento descrito en el capítulo IV. En caso de que las materias minerales sean impuridades de la sustancia, como por ejemplo, cal en la goma, se dosifican quemando con cuidado en un crisol inclinado cierta cantidad de la sustancia que se quiere analizar.

Los cuerpos que contienen sales fusibles son muy difíciles de quemar, porque las sales fundidas preservan el carbon de la accion del oxígeno. Para quemar los compuestos de esta naturaleza se calcina primero la sustancia, despues se la priva de la sal soluble por medio del agua y se termina fácilmente la combustion. Es claro que es preciso evaporar hasta sequedad la solucion acuosa y calcinar el residuo añadiendo su peso al de las cenizas.

Cuando tengamos que tratar compuestos que contengan potasa, sosa, barita, estronciana ó cal, si se les quema con óxido cúprico, parte del ácido carbónico que se forma queda unido con estas bases. Conteniendo dichas mezclas cantidades variables de óxido carbónico, es necesario para que se desprenda añadir al óxido cúprico sustancias capaces de ponerle en libertad, como por ejemplo, el óxido antimónico, el fosfato cúprico, etc., ó bien se quema la sustancia segun el § 142 con cromato plúmbico, método que es preferible á los anteriores, porque con él no queda el menor vestigio de ácido carbónico unido con los álcalis, en razon de que cuando se funde un carbonato alcalino con cromato plúmbico neutro, se forma cromato plúmbico polibásico y un cromato alcalino, desprendiéndose todo el ácido carbónico, segun lo espresa la ecuacion siguiente, $2(PbO, CrO_3) + BaO, CO_2 = 2PbO, CrO_3 + BaO, CrO_3 + CO_2$.

III. Determinacion del peso atómico de las combinaciones organicas.

Las propiedades de las sustancias orgánicas varían en tal manera que se hace preciso emplear con frecuencia métodos muy distintos unos de otros para deter-

minar el peso atómico de cada una de ellas. Por lo general estos métodos pueden referirse á tres principales.

§ 133.

1. Se toma un cuerpo de peso atómico conocido y se deslica la cantidad de él que se une con cierto peso del cuerpo que se ensaya formando con él una combinacion bien definida.

De este modo es como se halla el peso atómico de los ácidos orgánicos de los alcaloides y de muchas sustancias neutras que tienen la propiedad de unirse con las bases.

Mas adelante veremos de qué manera desde la análisis pasamos al peso atómico de los cuerpos (*V. cálculo de los Análisis*). Aquí solo trataremos de la práctica de la análisis.

a. El peso atómico de los *ácidos* orgánicos por lo general se determina calcinando su sal argéntica: combinacion que se ha adoptado, porque casi siempre es neutra, anhidra y mas fácil de descomponer que todas las demas. Sin embargo algunas veces se analizan sus sales plúmbicas, bárticas ó cálcicas. Si queremos valernos para ello de una sal plúmbica, es necesario no tomar las sales básicas por sales neutras: y si de las unas bárticas y cálcicas, no se deben confundir las hidratadas con las anhidras.

Todos estos compuestos se analizan con arreglo á los principios espuestos en el capítulo IV respecto de cada una de estas bases.

b. Para determinar el *peso atómico* de los *alcaloides* que producen sales bien cristalizadas con los ácidos sulfúrico, clorhídrico ó cualquiera otro fácilmente determinable, se disuelve alguna de los métodos conocidos el ácido que se halla en un peso dado de cada una de estas sales.

Cuando tengamos que analizar un alcaloide, cuyas sales no cristalicen, se introduce cierta cantidad de él bien desecado en un tubo de bola que se pesa juntamente con ella y que en seguida se adapta á un aparato de donde se desprende una corriente de cloruro hídrico bien seco, á cuya presencia se expone por largo tiempo el alcaloide. Se hace atravesar despues por el aparato otra corriente de aire, se vuelve á pesar el tubo y se determina el peso del cloruro hídrico apoderado por el alcaloide. Los resultados de esta esperiencia se purifican disolviendo en agua la sal producida, cuyo cloro se dosifica precipitándole por una sal argéntica. Este procedimiento es debido á M. Liebig.

Tambien podemos conseguir el mismo objeto empleando las sales dobles insolubles que forman los cloruros de ciertos alcaloides mezclados con el cloruro platínico. Se calcinan con cuidado estas combinaciones (§ 94, *a*) y se pesa el platino que dejan por residuo.

c. Por lo comun no puede hallarse el peso atómico de las sustancias *indiferentes*, tales como el azúcar, el almidon, la goma, etc., sino analizando las combinaciones que forman con el óxido plúmbico, porque no son á propósito para formar otros cuerpos.

§ 134.

2. Se determina el peso específico del vapor del compuesto.

Para conseguirlo, se emplea el procedimiento tan sencillo como ingenioso y preciso, propuesto por M. Dumas. Se toma un balon de vidrio de capacidad conocida

y lleno de aire seco, cuyo peso se calcula á la temperatura y bajo la presion á que se opera, con objeto de poder restar luego el peso de este aire del que indica la balanza, y llegar á conocer el peso del balon solo y vacío de aire. Se introduce en el balon un peso conocido de la sustancia, cuya densidad de vapor queramos conocer: á cuyo fin se toma una cantidad mas que suficiente para que su vapor pueda llenar toda la capacidad del balon y desalojar de él el aire. Se coloca el balon en un líquido cuyo punto de ebulicion debe ser mayor que el de la sustancia sobre que se opera y se le deja en él hasta que toda la sustancia se haya reducido á vapor y el esceso empleado haya salido del balon, el cual se tapa herméticamente y se vuelve á pesar: restando del peso total el del balon vacío tendremos el de un volúmen dado de vapor del cuerpo que se examina, lo cual permite calcular el peso específico de este vapor. Para obtener resultados exactos es preciso observar con cuidado la altura del barómetro y el grado de temperatura de la atmósfera al tiempo de hacer el primer peso, como tambien en el momento de tapar el balon, para poder reducir el volúmen hallado respecto del vapor á la presion normal y temperatura de 0.°

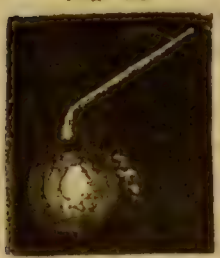
Es claro que este método no se puede aplicar sino á los cuerpos que se volatilizan sin descomponerse, y que no da resultados perfectamente verdaderos, sino cuando se usan sustancias absolutamente puras. Aquí solo nos ocuparemos de la operacion mecánica, porque en el *Calculo de las analisis* espondremos el modo de hacer las correcciones y de *sacar partido* de los resultados obtenidos.

a. **Aparatos y preparaciones.**

1. *La sustancia.* Se toman de 6 á 8 gramos, debiendo conocer su punto de ebulicion.

2. *Un balon de vidrio de cuello adelgazado:* se escoje un balon ordinario de vidrio blanco que no tenga manchas ni ampollas de aire, y cuya cabida sea de 250 á 500 centímetros cúbicos. Se lava perfectamente con agua destilada y se seca por medio del aparato fig. 54 (§ 141) aspirando el aire, y reemplazándole con aire seco, hasta que el balon lo esté perfectamente. Despues se ablanda á la lámpara el cuello del balon por muy cerca de su panza y se estira dándole la forma que indica la fig. 63. Se corta la punta adelgazada, cuyos bordes se embotan un poco fundiéndolos á la lámpara de alcool. Como esta estremidad debe fundirse despues para cerrarla enteramente, conviene mucho estudiar la naturaleza del vidrio, probando á fundir la punta que se acaba de cortar. Si presenta dificultad para fundirse y soldarse, no es posible usar este balon.

Fig. 63



3. *Una caldera pequeña de hierro ó de cobre* en la que se calienta el balon. (V. mas adelante en la fig. 64) Se llena esta caldera con un líquido cuyo punto de ebulicion debe ser 20, 30 ó 40 grados, superior al de la sustancia cuya densidad de vapor queremos apreciar. La mayor parte de las veces se puede conseguir este objeto valiéndose del baño de agua ó de aceite. Siempre que se pueda sustituir un baño de cloruro cálcico que saturado hierve á 180° C. deberá hacerse, porque es infinitamente mas limpio, y permite limpiar el balon mucho mejor.

4. *Un aparato para fijar el balon,* fig. 65.

Se hace atando un alambre fuerte de hierro encorvado en diversos sentidos á estremidad de un palo.

5. *Mercurio* en cantidad mas que suficiente para llenar el balon.

6. *Un tubo graduado* lo mas exactamente que sea posible y de cabida de cien centímetros cúbicos poco mas ó menos.

7. *Una lampara de alcool y un soplete.*

8. *Un buen barómetro.*

9. *Un termómetro exacto* cuya escala sea bastante estensa para poder indicar siempre la temperatura del baño.

b, Práctica.

α. Se pesa primero el balon, teniendo cuidado de apreciar previamente la temperatura de la balanza, en la que se le deja por espacio de diez minutos observando atentamente si varia algo su peso. Si no se altera, ó despues de fijado si ha variado, se anota esactamente el grado que marca el termómetro que se ha puesto en la balanza, como tambien la altura barométrica.

β. Se calienta con suavidad el balon y se introduce su punta adelgazada en cerca de 5 gramos de la sustancia que se quiere hervir líquida ó fundida artificialmente. Cuando el punto de fusion de la sustancia cuya densidad de vapor se quiere averiguar es muy elevado, no solo hay que calentar la panza del balon sino tambien el cuello y la punta para que la sustancia no se solidifique antes de llegar á la panza. Luego que se enfria el balon, el líquido en que está sumergida la estremidad adelgazada de su cuello sube en este y se estiende por su interior. Para acelerar su enfriamiento se echan sobre él algunas gotas de éter. No se debe dejar entrar en el balon mas que de 3 á 7 gramos de sustancia.

γ. Se calienta hasta 40° ó 50° la materia contenida en la caldera 3, y se mete en ella el balon y un termómetro bastante bien y colocándoles como indica la fig. 64.

Fig. 64

Fig. 65

Se calienta entonces el baño que llena la caldera hasta que adquiera la temperatura que se desee, y que se procura mantener sin alteracion en los baños de aceite ó de cloruro cálcico, lo cual es muy facil. Luego que la temperatura del balon es algo superior al punto de ebulicion de la sustancia que contiene, sale el vapor con fuerza por su punta delgada aumentándose su violencia á medida que crece la temperatura del baño. Despues baja, dejando de ser perceptible por lo comun al cabo de un cuarto de hora. Si el vapor de la sustancia se condensase en el cuello del balon, seria preciso hacerle volatilizar pasando por debajo una ascua. Cuando á la temperatura á que se opera deja de salir una corriente de gas del balon y se ha restablecido en su interior el equilibrio, se cierra todo lo mas pronto que sea posible la abertura de su tubo fundiendo su punta á la lámpara de alcool por medio del soplete. Despues se apunta el grado que indica el termómetro.

Para saber si la punta del tubo está bien cerrada se hace llegar sobre ella una

corriente de aire frio por medio del soplete. Enfriándose de esta manera se determina la condensacion de algunas gotitas del líquido que se unen y forman una columnita que por la atraccion capilar permanece en el tubo, lo que no sucede sino está enteramente cerrado. Debe observarse de nuevo la altura barométrica y anotarla en caso de que haya variado desde la anterior anotacion.

Se saca el balon del baño y se deja enfriar, lavandole en seguida con toda escrupulosidad secándole perfectamente, y se vuelve á pesar con las mismas precauciones que antes.

ε. Se sumerge toda la parte adelgazada del cuello del balon en el mercurio, se hace una señal con una lima cerca de su estremidad y se rompe la punta. El mercurio sube al momento dentro del balon, llenando todo el espacio que habia dejado vacio el vapor al condensarse. Durante esta operacion se tiene el balon en la mano apoyándole contra el borde de la cuba del mercurio. En caso de que el balon no contuviese aire cuando se ha cerrado á la lámpara, el mercurio le llena enteramente; al paso que quedan algunas burbujas de aire en caso contrario. Tanto en uno como en otro caso se mide el volumen del mercurio que hay en el balon echandole en un tubo graduado, 6. En el último caso se llena el balon de agua que á su vez se mide; la diferencia que se observa entre estas dos medidas espresará la cantidad de aire.

Si se ha operado bien, los resultados son bastante aproximados á la verdad; no tardaremos en indicar de que manera se aplica el cálculo á las cantidades obtenidas así.

§ 155.

3. Hay una porcion de cuerpos indiferentes que no es posible combinar ni con las bases ni con los ácidos, tales son por ejemplo las grasas y muchos compuestos etílicos, metílicos y otros varios. Cuando tengamos que tratar sustancias de esta naturaleza cuyo peso atómico no se puede determinar segun 2, se llega á conseguir indirectamente estudiando los productos de su descomposicion por los ácidos ó las bases, productos cuyo peso atómico es por lo general fácil de conocer: y por último tambien se puede llegar á saber este teniendo en cuenta las circunstancias bajo las cuales se forma. En estos casos, se tiene como espresion de la verdad el peso atómico que permita dar una esplicacion clara y pura de la formacion y descomposicion de la sustancia.

Este método de determinacion del peso atómico pertenece casi esclusivamente al dominio de la química orgánica. Nada mas diremos de él porque es imposible sujetarlo á reglas precisas.

SEGUNDA SECCION.

CÁLCULO DE LAS ANÁLISIS.

§ 156.

Para poder calcular una análisis, debe el alumno conocer las principales leyes que presiden á las combinaciones químicas, como tambien las reglas fundamentales de la aritmética, sin que se crea por esto que la ejecucion de los cálculos quí-

micos exija grandes conocimientos matemáticos. Para efectuar los cálculos químicos comunes basta simplemente conocer las fracciones decimales y las ecuaciones simples. Decimos esto, para animar á aquellos cuyos conocimientos matemáticos son tan escasos que revelan entregarse á los cálculos químicos: mas no para que los alumnos dejen de dedicar buena parte de tiempo al estudio tan importante y útil de las ciencias exactas. Para dar á conocer cuán sencillos y fáciles son estos cálculos los esplicaremos del modo mas claro que nos sea posible sin echar mano de los logaritmos.

I. Calcular la cantidad de un elemento que existe en un compuesto hallado, espresando en centésimas los números que resulten

§ 157.

Al ocuparnos de la práctica de los análisis hemos visto que se hallaban los cuerpos en estado de pureza; pero mucho mas frecuentemente en alguna de sus combinaciones cuya composición no se perfectamente conocida. De cualquier manera que se dosifique el cuerpo encontrado, se representa siempre en centésimas el resultado de la análisis para poder comparar entre sí con mas facilidad los números obtenidos. La relación puede hacerse inmediatamente cuando se han aislado en estado libre las partes constituyentes de un compuesto, el peso que cuando se obtienen en forma de combinación es necesario separar primero por el cálculo la sustancia que se busca de aquella con que está unida.

1. *Reducir á centésimas partes de la cantidad, cuando se hallan las partes constituyentes de un cuerpo en estado libre.*

1. Respecto de los cuerpos sólidos líquidos ó gaseosos susceptibles de pesarse.

§ 158.

Tratándose de cuerpos que pertenezcan á esta clase es tan sencillo el cálculo que únicamente pondremos aquí un ejemplo para que no parezca que queda incompleta la obra.

Supongamos que se haya hecho la análisis del cloruro mercurioso y aislado el mercurio en estado metálico (§ 89, 1.) y que se hayan obtenido de 2,945 gr. de esta sal, 2,499 gr. de mercurio líquido; establecemos la ecuacion del modo siguiente 2,945: 2,499:: 100: $x = 84,85$.

De este modo habremos hallado que 100 partes de cloruro mercurioso contienen 84,85 partes de mercurio y por consiguiente tambien, 15,15 de cloro, pues que la diferencia que existe entre el peso del mercurio y el de la sal analizada representa el cloro con que se hallaba este unido.

Como se sabe que el cloruro mercurioso está formado de dos equivalentes de mercurio y uno de cloro, y se conoce además el equivalente de cada uno de estos cuerpos, es fácil calcular la verdadera composicion en centésimas del cloruro mercurioso.

Cuando para cerciorarse se analiza una sustancia cuya composicion nos es conocida, conviene asegurarse de la exactitud de los resultados que se hallan comparándolos con las que arroja la análisis calculada.

	Números hallados.	Números calculados. (V. el pár. 58, b.)
Mercurio. . .	84,85.	84,95
Cloro	15,15.	15,05
	100,00	100,00

b. **Respecto de los gases que se miden.**

§ 159.

Cuando se conoce el volumen de un gas es necesario saber primero el peso que corresponde al volumen hallado, para poderle reducir á centésimas. Habiendo llegado á conocer el peso de todos los gases bajo un volumen dado, mediante investigaciones muy esactas, no hay cosa mas facil que hallar el peso de un gas cuyo volumen nos sea conocido, pues únicamente se reduce á hacer una simple regla de tres en caso en que se haya medido el gas bajo las mismas condiciones que se han hecho las esperiencias mediante las cuales se ha establecido su peso. Las condiciones que influyen en los volúmenos de los gases son: la temperatura, la presion de la atmósfera y la tension del vapor de agua en el caso de que se haya recojido con intermedio de este líquido. En la tabla núm. V, se ha indicado cuanto pesa un litro de cada uno de los gases que allí se mencionan á la temperatura de 0° y presion atmosférica de 0,76.

Antes de todo debemos indicar ahora el modo de reducir por el cálculo el volumen de los gases á dicha temperatura y presion.

a. Reducir por el cálculo el volúmen de un gas, cualquiera que sea su temperatura, á 0° ó á otra comprendida entre 0° y 100° C.

La dilatacion de los gases está sujeta á dos leyes.

1. Todos los gases se dilatan de un modo uniforme por cada grado del termómetro.

2. La dilatacion que esperimenta un gas por cada grado de temperatura es independiente de su densidad.

Aunque los trabajos ejecutados por MM. Magnus y Regnault hayan demostrado que estas dos leyes no son absolutamente verdaderas, sin embargo pueden aplicarse con toda confianza á la reduccion de la temperatura de los gases que se analizan mas frecuentemente, porque estos son precisamente aquellos cuyo coeficiente de dilatacion varia menos, y que ademas nunca se miden los gases bajo presiones muy diversas.

Los trabajos de los dos sabios que acabamos de citar les han hecho admitir:

$$0{,}3665$$

como coeficiente de dilatacion de los gases, es decir como cantidad que se dilatan pasando de 0° á 100°. De modo que por cada grado del termómetro centígrado se dilata un gas $\frac{0{,}3665}{100}$ esto es, 0,003665. ¡Cuando se quiere conocer la dilatacion que esperimenta un centímetro cúbico de gas pasando de 0° á + 10° plantearemos el problema del modo siguiente.

$$1 \times (1 + 10 \times 0{,}003665) = 1{,}03665$$

y en cien centímetros cúbicos

$$100 \times (1 + 10 \times 0{,}003665)$$

esto es

$$100 \times 1{,}03665 = 103{,}66500$$

Si por la inversa se quiere saber cuanto se contrae 1 centímetro cúbico de gas pasando de + 10° á 0° hallaremos:

$$\frac{1}{(1 + 10 \times 0{,}003665)} = 0{,}965$$

Aplicando la misma teoría á 103,665 centímetros cúbicos tendremos

$$\frac{103{,}665}{1 + (10 \times 0{,}003665)} = 100$$

Todos estos diversos cálculos pueden espresarse del modo siguiente. Cuando se quiere saber cuanto se dilata un gas pasando de una temperatura baja á otra mas alta, se busca primero cual es la dilatacion de la unidad, lo que se conseguirá añadiendo á 1 el producto de multiplicar 0,003665 por el número de grados de calor á que se quiere elevar el gas. Conocida de este modo la dilatacion de la unidad, no hay mas que multiplicarla por el número de unidades que representa el volumen del gas.

Si se quiere resolver el problema inverso, esto es, reducir el volumen de un gas desde una temperatura alta á otra inferior, habrá que dividir el número de unidades de gas por el guarismo indicado arriba.

2. Reducir el volumen de un gas cuya densidad nos sea conocida, á la presion barométrica de 0,76 metros, ó á otra cualquiera.

Mariotte estableció la ley de que el volumen de los gases está en razon inversa de la presion á que están sometidos. Por consiguiente los gases ocupan un espacio tanto mayor cuanto menor es la presion que sufren, y por el contrario es tanto mas pequeño cuanto mas fuertemente estan comprimidos.

Si suponemos por ejemplo que un gas ocupa 10 centímetros cúbicos á la presion de una atmósfera, solo ocupará 1 á la presion de 10 y 0,1 á la de 100. Por consiguiente no hay cosa mas fácil que reducir un gas medido á cierta presion, al volumen que ocuparia á la presion normal de 0,760 ó á otra que se desee.

Si por ejemplo queremos saber el volumen á la presion ordinaria de un gas que á 780 milímetros ocupa 100 centímetros cúbicos diremos

$$760 : 780 :: 100 : x \qquad x = 102{,}63$$

Si se desea saber cuanto se dilatarán 100 centímetros cúbicos de un gas pasando de la presion de 780 milímetros á la de 760, formaremos la proporcion siguiente.

$$760 : 750 :: 100 : x \qquad x = 98{,}68$$

3. Calcular el espacio que ocuparia estando seco un volumen dado de gas saturado de vapor de agua.

El agua tiene una estraordinaria tendencia á reducirse á vapor á todas las temperaturas posibles. El grado de intensidad de esta tendencia se llama tension del vapor del agua, y su espresion es la altura de la columna de mercurio necesaria para equilibrarse con ella. La tension del vapor de agua depende únicamente de la temperatura y no de la naturaleza de los gases con que se halla mezclado. El profesor M. Magnus ha publicado en la obra *Ann. de Poggendorff*, t. LXI, p. 247 un cuadro que espresa la tension del vapor de agua por cada grado del termómetro: y de él hemos sacado el que presentamos aquí, en el cual se hallarán todos los datos necesarios para las diversas temperaturas á que comunmente se miden los gases.

Temperatura en grados centígrados.	Tension en milímetros.	Temperatura en grados centígrados.	Tension en milímetros.
0	4,525	21	18,505
1	4,867	22	19,675
2	5,231	23	20,909
3	5,619	24	22,211
4	6,032	25	23,582
5	6,471	26	25,026
6	6,939	27	26.547
7	7,436	28	28,148
8	7,964	29	29,832
9	8,525	30	31,602
10	9,126	31	33,464
11	9,751	32	35,419
12	10,421	33	37,473
13	11,130	34	39,630
14	11,882	35	41,83
15	12,677	36	44,268
16	13,519	37	46,758
17	14,409	38	49,363
18	15,351	29	52,103
19	16,345	40	54,963
20	17,396		

Cuando se recoje un gas en el agua su volumen es siempre mayor que si se hubiera recojido en el mercurio frio; porque la cantidad de vapor de agua que tiene en disolucion y que es tanto mayor cuanto mas elevada es la temperatura, equilibra en parte la columna atmosférica que comprime el gas, complica su accion y espone á errores. Para conocer la verdadera presion á que está sometido el gas que se mide, hay que restar de la presion aparente que ejerce la atmósfera sobre el gas la que ejerce sobre él el vapor de agua que contiene. Si por ejemplo la medida nos habia dado 100 centímetros cúbicos de gas á una presion de 770 milímetros y sobre el agua á la temperatura de 10° C., y se quisiese saber el espacio que ocuparia en estado seco y á la presion normal, habria que hacer el siguiente cálculo. El cuadro de M. Magnus espresa que la tension del vapor del agua á 10° C. es = 9,126 milímetros, y por consiguiente el gas que aparenta estar sometido á la presion de 770 milímetros, no lo está en realidad mas que á la de 770 — 9,126, esto es, á 760,874 milímetros. Haciendo pues el cálculo como hemos dicho en β diremos

$$760 : 760,874 :: 100 : x \qquad x = 100,115$$

Cuando por medio de los métodos α β y γ, si fuese necesario, se han llenado todas las condiciones indispensables para aplicar al cálculo los datos de la tabla núm V y deducir de su volumen su peso; no hay mas que establecer una simple regla de tres para conseguir el objeto.

Si por ejemplo queremos saber cuantas centésimas de azoe contiene una sustancia analizada, sabiendo que 5,000 gramos han dado 300 centímetros cúbicos de azoe seco á la temperatura de 0° C. y presion de 760 milímetros: consultando la tabla veremos que un litro ó sean 1000 centímetros cúbicos de azoe pesado á 0° y á la presion de 760 milímetros pesa 1,2609 gramos, por lo que diremos:

$$1000 : 1,2609 :: 300 : x \qquad x = 0,378 \text{ gram.}$$

continuaremos despues:

$$5 : 0,378 :: 100 : x \qquad x = 7,56$$

de modo que hallaremos que la sustancia en cuestion contiene 7,56 por 100 de azoe.

2 *Reduccion á centesimas de las cantidades halladas por el análisis cuando se aisla la sustancia encontrada, en forma de compuesto; ó bien cuando por el cálculo se quiere reproducir una combinacion de la que solo se conoce una de sus partes constituyentes.*

§ 160.

Cuando se quiere dosificar una sustancia que se ha pesado ó medido bajo otra forma que la que se desea, como por ejemplo, el ácido carbónico en estado de carbonato cálcico, el azufre en el de sulfato bárlico, ó el amoniaco en forma de azoe; es necesario averiguar primero la cantidad del cuerpo buscado que existe en cada una de estas formas para aplicarle las reglas que hemos esplicado en 1. Para conseguirlo nos valdremos de una regla de tres ó de otros métodos mas rápidos.

Si habiendo pesado el hidrógeno en forma de agua se han obtenido 1,000 gramos de este líquido, y se quiere saber cuanto hidrógeno contiene esta cantidad de agua, desarrollaremos el cálculo de este modo:

1 equivalente de agua está compuesto de

12,5 hidrógeno
100,0 oxígeno
———
112,5 agua

haremos pues esta proporcion

$$112,5 : 12,5 :: 1,00 : x \qquad x = 0,1111.$$

de donde sacaremos esta ecuacion:

$$\frac{12,5}{112,5} \times 1,00 = x$$

ó en otros términos,

$$0,1111. \ldots \times 1,00 = x$$

lo que equivale á decir:

el agua $\times$ 0,1111 = al hidrógeno.

Ejemplo.

¿Cuánto hidrógeno contienen 517 partes de agua?

$$517 \times 0,1111.. = 57,444$$

Este cálculo nos lleva á las ecuaciones siguientes

$$\frac{112,5}{12,5} = \frac{1,00}{x}$$

$$\frac{112,5}{12,5} = 9$$

de donde sale

$$9 = \frac{1,00}{x}$$

y de aquí

$$x = \frac{1,00}{9}$$

x en otros términos, que el agua dividida por 9 es igual al hidrógeno.

Ejemplo.

¿Cuánto hidrógeno hay en 517 partes de agua?

$$\frac{517}{9} = 57,444$$

Operando de esta manera es fácil hallar para cada combinacion cantidades constantes mediante las cuales multiplicadas ó divididas, segun los casos, se podrán hallar las de sus partes constituyentes que se desee conocer. (V. la tabla núm. III).

Asi por ejemplo, se halla el azoe existente en el cloro-platinato amónico dividiendo esta sal por 13,915, ó multiplicándola por 0,06283: y el carbono contenido en el ácido carbónico multiplicando este por 0,2727 ó dividiéndole por 3,666.

Estos números no son tan cómodos como los que hemos empleado para el hidrógeno, porque no son tan sencillos como aquellos. Respecto del carbono tenemos otro medio porque está averiguado que

$$\frac{\text{El ácido carbónico} \bowtie 3}{11} = \text{al carbono}$$

y sabiendo que

$$275 : 75 : : \text{el ácido carbónico hallado} : x$$

y que

$$275 : 75 : : 55 : 15 : : 11 : 3.$$

conseguiremos con facilidad nuestro objeto valiéndonos de la tabla núm. IV que va al fin de esta obra. Esta tabla indica la cantidad de sustancia que se busca contenida en cada unidad de la combinacion encontrada. Como en ella están comprendidos los números de 1 á 9 no hay mas que sumar los valores de cada número para hallar el que se busca. Hé aquí un ejemplo respecto del hidrógeno.

Hallado	Buscado.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Agua.	Hidrógeno.	0,11111	0,22222	0,33333	0,44444	0,55555	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000

lo que equivale á decir que en 1 parte de agua hay 0,11111 de hidrógeno; en 5 hay 0,55555; en 9 hay 1,0000 y asi de los demás. Para saber cuanto hidrógeno hay en 5,17 partes de agua se suman juntos los números correspondientes á 5 unidades, 1 décima y 7 centésimas, de modo que tendremos

0,55555
0,011111
0,0077777

0,5744387

Fácilmente se vendrá en conocimiento de la razon de colocar estas cantidades en el órden indicado y no formando línea, v. g.

0,55555
0,11111
0,77777

1,44443

porque haciéndolo de este modo, se tendria el valor de 5, 1 y 7 unidades, de manera que lo que hallariamos sería el hidrógeno contenido en 13 unidades y no es de 5,17. Esta misma esplicacion basta para comprender que si quisiéramos saber el hidrógeno existente en 517 partes de agua colocariamos los mismos números variando el lugar de la coma, esto es:

55,555
1,1111
0,77777

57,44387

3. *Reduccion a centesimas de los números hallados en los analisis indirectas.*

§ 161.

Por lo dicho en la pág. 167 relativamente á los análisis indirectas vendremos en conocimiento de que es imposible establecer reglas algo generales para su cálculo. El operador deberá adaptar para cada caso especial un método diferente. Vamos á examinar como se hacen estos cálculos aplicándolos á dos ejemplos de separaciones indirectas de que se hace mencion en el capitulo V, los cuales podrán servir de modelo para otros muchos.

a. Separacion indirecta de la sosa y de la potasa. V. el § 115, 1, *b*.

Supongamos, por ejemplo, que hayamos hallado 1000 gramos de ácido sulfúrico en una mezcla de sulfatos potásico y sódico que pesan 1979,85 gr. y que se desea saber la cantidad que esta mezcla contiene de cada uno de los dos álcalis.

Representando el sulfato potásico por K y el sódico por N plantearemos la ecuacion siguiente:

$$K + N = 1979{,}85 \text{ ó } K = 1979{,}85 - N.$$

1 parte de sulfato sódico contiene 0,56123 de ácido sulfúrico y 1 parte de sulfato potásico 0,45916.

Los 1000 gr. de ácido sulfúrico que contiene la mezcla de los sulfatos potásico y sódico deben por consiguiente ser iguales á 0,56123 multiplicado por la cantidad de unidades del sulfato sódico que contiene la mezcla + 0,45916, multiplicado por la cantidad de unidades de sulfato potásico, igualmente existentes en ella. Por este medio se llega á una segunda ecuacion,

$$(K \times 0{,}45916) + (N \times 0{,}56123) = 1000$$

ó bien,

$$K = \frac{1000 - N \times 0{,}56123}{0{,}45916}$$

sustituyendo ahora por K su valor hallado antes, tendremos:

$$1979{,}85 - N = \frac{1000 - (N \times 0{,}56123)}{0{,}45916}$$

quitando el denominador de la fraccion, tendremos:

$$(1979{,}85 \times 0{,}45916) - (N \times 0{,}45916) = 1000 - (N \times 0{,}56123)$$

ó en otros términos;

$$909{,}068 - (N \times 0{,}45916) = 1000 - (N \times 0{,}56123);$$

pasando los dos N á un mismo miembro se convertirá en:

$$(N \times 0{,}56123) - (N \times 0{,}45916) = 1000 - 909{,}068.$$

ó bien:

$$N = \frac{1000 - 909{,}068}{0{,}56123 - 0{,}45916} = \frac{90{,}932}{0{,}10207} = 890{,}90.$$

Habrá pues en la mezcla 890,90 partes de sulfato sódico que restadas de 1979,85 dan por residuo 1088,95, que representan el peso del sulfato potásico. La

cantidad de óxidos sódico y potásico contenidos en estas sales se calcula segun 2, y su proporcion segun 1, en centésimas.

Estudiando el cálculo desarrollado mas arriba, y representando por A la mezcla, por N el sulfato sódico, por K el sulfato potásico y por S el ácido sulfúrico, se llega á deducir esta fórmula general.

$$N = \frac{S - (A \times 0{,}45916)}{0{,}10207}$$

y que

$$K = A - N.$$

Si tuviésemos por ejemplo una mezcla de sulfatos potásico y sódico, que pesase 20 gramos, y cuyo ácido sulfúrico pesase 10,5 gr., aplicariamos la fórmula general diciendo:

$$N = \frac{19{,}5 - (20 \times 0{,}45916)}{0{,}10207} = \frac{10{,}5 - 9{,}1832}{0{,}10207} = \frac{1{,}3168}{0{,}10207} = 12{,}9$$

Por consiguiente la mezcla que pesaba 20 gramos, estaria constituida por 12,9 de sulfato sódico y 7,1 de sulfato potásico.

b. Separacion indirecta del cloro, del bromo. § 133, 1, β.

Supongamos que la mezcla de cloruro y bromuro argéntico pesa 20 gramos y que haya disminuido este peso 1,000 despues de tratarle por una corriente de cloro gaseoso; vamos á calcular con estos datos cuanto cloro y bromo se halla en la mezcla. Para conseguirlo, basta recordar que la pérdida de peso que esperimenta la mezcla de cloruro y bromuro argénticos corresponde á la cantidad de bromo desalojada por la transformacion de su base en cloruro. De aquí se deduce que la diferencia entre los equivalentes del cloruro y del bromuro argénticos es al equivalente de bromuro argéntico, como la pérdida de peso esperimentada por la mezcla es á x, es decir, al bromuro argéntico que primitivamente habia en esta lo cual espresaremos del modo siguiente.

$$556{,}43 : 2348{,}64 :: 1 : x \qquad x = 4{,}221$$

Por consiguiente la mezcla que pesaba 20 gramos, contiene 4,221 de bromuro argéntico y 20 — 4,221. ó sean 15,779 de cloruro argéntico.

Estos números nos dicen, que basta multiplicar la pérdida esperimentada por la mezcla por

$$\frac{2348{,}64}{556{,}43}$$

es decir por 4,221, para hallar la cantidad de bromuro argéntico existente en aquella.

No hay pues mas que conocer la cantidad de bromuro argéntico contenido en ella para deducir por diferencia la del cloruro. Por medio de estos datos, se calcula segun 2 la cantidad respectiva de cloro y de bromo; y segun 1, su proporcion en centésimas.

Continuacion á I.

Valor medio, perdidas y escesos que se hallan en las analisis.

§ 162.

Cuando al analizar una sustancia se dosifica una de sus partes constituyentes por diferencia, es decir, que se halla su peso restando del de la sustancia el de

todos sus demas elementos, es claro que atribuyendo toda la pérdida resultante á esta parte constitutiva que se dosifica indirectamente, resultará siempre el núm. 100 justo para la sustancia, si se calculan sus elementos en centésimas: pero como todas las pérdidas y todos los escesos de pesos, hallados en la dosificacion de las otras partes constituyentes de la sustancia, afectan directamente á la que se dosifica por diferencia, resulta de aquí que no se puede tener seguridad de haber dosificado esta última con precision, sino en el caso en que la dosificacion directa de los otros elementos se haya conducido con toda precaucion. Fácilmente se deja conocer que será tanto mas exacta una dosificacion indirecta, cuanto menos sean los otros principios dosificados directamente.

Cuando se han dosificado directamente todas las partes constitutivas de un cuerpo, parece que sumándolas deberia hallarse todo el peso del cuerpo analizado. Sin embargo, frecuentemente no es así, y en el cálculo de los análisis se halla comunmente algo de mas ó algo de menos de 100, porque segun hemos dicho en el § 79, cada análisis lleva consigo ciertos riesgos de error. Siempre que se presente un caso de esta naturaleza, el analizador debe exponer los resultados tal cual los obtenga.

Así, por ejemplo, al analizar M. Fuchs el cromato cloro-potásico, ha hallado:

Potasio. . . .	21,88
Cloro.	19,11
Acido crómico. .	58,21
	99,50

y M. Berzelius analizando el arsenito potásico ha encontrado,

Oxido potásico. .	42,8
Oxido arsénico. .	56,8
	99,6

De la misma manera M. Plattner, habiendo hecho el análisis de las piritas magnéticas,

	De Fahlun.	Del Brasil.
Hierro.	59,72. .	59,64
Azufre.	40,22. .	40,43
	99,94.	100,07

Es claro que la pérdida ó esceso hallado no se puede repartir entre las partes constituyentes de la sustancia analizada, ya porque las diferencias halladas varian mucho en cada análisis, ya porque dándoles una falsa apariencia de verdad, se imposibilita el que otro rectifique una análisis mal hecha.

Nunca debe haber inconveniente en confesar que en una análisis se ha encontrado de mas ó de menos, siempre que la diferencia esté dentro de ciertos límites que la esperiencia no tarda en dar á conocer.

Cuando una análisis se ha repetido dos ó mas veces se toma el término medio de todas ellas, el cual se reputa como la espresion de la verdad: y será tanto mas exacto cuanto menos difieran entre sí las análisis comparadas para tomarle. En todo caso conviene esponer detalladamente sino todas las análisis practicadas á lo menos las que nos hayan dado mayores diferencias entre sí.

Como la precision de una análisis no depende de la cantidad de sustancia empleada

da, á lo menos cuando esta no es pequeñísima, se deben calcular los términos medios sin tener en cuenta dicha cantidad; es decir, que no se han de calcular las centésimas de un cuerpo sumando por una parte las cantidades empleadas en cada análisis y por otra las partes constituyentes halladas, sino que se debe calcular el resultado en centésimas de cada análisis, reunir estos cálculos y sacar de ellos la composicion media de la sustancia.

Supongamos que una sustancia AB contiene 50 por 100 de A, y que en dos análisis diferentes hayamos obtenido por resultado

1. 2 gram. AB dieron. . . 0,99 A
2. 50 gram. AB dieron. . . 24,00 A

Segun la análisis 1 contendrá la sustancia 49,50 p% de A
Y segun la 2. . . . . 48,00 id.

Total.. . . . 97,50
Término medio. 48,75

Seria un cálculo falso decir 2 + 50 = 52 AB han dado 0,99 + 24,00 = 24,99 A esto es, 48,06 A por 100 de la sustancia AB: resultado erróneo pues vemos que segun él ha desaparecido la influencia de la primera análisis, suponiéndola bien hecha, en razon de que la cantidad tomada para la segunda es mucho mayor que aquella.

II. Calculo de las fórmulas empiricas.

§ 163.

Basta conocer la composicion en centésimas partes de cualquier sustancia para poder establecer su fórmula empírica, es decir, para poder espresar en equivalentes la relacion que existe entre sus partes constituyentes. La fórmula obtenida de este modo si se reduce nuevamente á centésimas, da cantidades enteramente semejantes ó que á lo menos se aproximan mucho á las que suministra la esperiencia.

Tenemos necesidad de valernos de las fórmulas empíricas para establecer la composicion de aquellas sustancias cuyo peso atómico no se puede determinar, como sucede por ejemplo con la manita, el leñoso y todas las mezclas en general.

Vamos á demostrar cuán fácil es el cálculo de estas fórmulas.

Para saber, por ejemplo, cuantos equivalentes representa un ácido carbónico hallado diremos: el equivalente del oxígeno es á la cantidad de este gas contenido en el ácido carbónico, como 1 es á x, esto es, al número de equivalentes del oxígeno del ácido carbónico, lo cual se representa de este modo 100 : 200 : : 1 : $x = 2$. Para hallar el número de los equivalentes del carbono haremos la siguiente proporcion:

75 : 75 : : 1 : $x = 1$
equiv. del carbono — carbono contenido en un equival. de ácido carbónico.

Supongamos ahora que nos es desconocido el equivalente del ácido carbónico y que solo conozcamos su composicion en centésimas partes que es:

Carbono. . . . 27,77
Oxígeno. . . . 72,73

100,00

Hallaremos la relacion existente entre los equivalentes de estos dos cuerpos tomando para representar el equivalente del ácido carbónico un número cualquiera v. g. 100 y diremos:

100	:	72,73	::	1 : $x = 0{,}7273$
equiv. del oxígeno		cantidad de oxígeno del equiva. 100		

y despues continuaremos

75	:	27,27	::	1 : $x = 0{,}3636$
equiv. del carbono		cantidad de carbono del equiv.		

Por donde se vé que aunque diferentes los números que espresan las proporciones que existen entre los equivalentes de carbono y de oxígeno, su relacion es la misma, porque:

$$0{,}3636 : 0{,}7273 :: 1 : 2$$

Esta operacion que hemos ejecutado al hallar carbónico se puede generalizar diciendo: que para conocer el número de los equivalentes de los cuerpos simples contenidos en un compuesto, se tomará un número cualquiera á voluntad, por ejemplo, que ofrezca comodidad para los cálculos, como representante del equivalente de la combinacion, y despues se buscará cuantas veces cabe el equivalente de cada una de las partes constitutivas de la combinacion en el número que la análisis nos ha dado para ella. Obtenidas de esta manera las cantidades que espresan esta proporcion, está hallada su fórmula empírica, sin que nos quede que hacer otra cosa mas que reducirla á su espresion mas simple.

Esto le hará comprender mejor un ejemplo algo mas complicado; propongamonos calcular la fórmula empírica de la manita. La manita se compone en centésimas partes de:

Carbono. . . .	39,56
Hidrógeno.. . .	7,69
Oxígeno. . . .	52,75
	100,00

De donde sacaremos las proporciones siguientes:

1.ª	100 : 52,75 :: 1 : x	x	$= 0{,}5275$
2.ª	12,5 : 7,69 :: 1 : x	x	$= 0{,}6152$
3.ª	75 : 39,56 :: 1 : x	x	$= 0{,}5275$

Por este ejemplo vemos se debe dar luego para la manita la fórmula empírica:

$$C_{n\,75} H_{n\,80} O_{n\,75}$$

en la que se observa que el número de equivalentes del carbono es igual al de los del oxígeno. La segunda se debe procurar reducir estos números de equivalentes á otros mas pequeños, si es posible: lo cual se consigue por medio de un cálculo fácil que se puede establecer de diversos modos, de los que hé aquí el mas sencillo.

$$5275 : 6152 :: 60 : x$$

El tercer término 60 podria sustituirse con otro cualquier número: pero este es mucho mas cómodo, porque es divisible por gran parte de ellos.

De dicha proporcion resulta 70 para valor de x; cantidad que conduce á simplificar la fórmula de este modo.

$$C_{60} H_{70} O_{60} = C_6 H_7 O_6$$

Como la composicion en centésimas de la manita que hemos dado arriba habia sido calculada, no queda la menor duda acerca de la exactitud de esta fórmula.

Examinemos ahora las cantidades que arroja la análisis directa de la manita. M. Oppermann quemando 1,593 gramos de esta sustancia con óxido cúprico obtu-

vo 2,296 gr. de ácido carbónico y 1,106 de agua; de donde dedujo su composicion en centésimas, á saber:

Carbono. . . .	39,31
Hidrógeno.. . .	7,71
Oxígeno. . . .	52,98
	100,00

Aplicando á estas cantidades las proporciones de que hemos hecho uso arriba hallamos como primera espresion de la fórmula empírica

$$C_{5241}\,H_{6168}\,O_{5298}$$

Para simplificarla diremos:

$$5298 : 6168 :: 60 : x\,, \qquad x = 69{,}8$$

Considerando este resultado se ve que 69,8 se puede reemplaza sin incurrir en un error de gravedad por 70, y que respecto de un número tan grande de equivalentes se puede muy bien rebajar la diferencia que hay entre

$$C_{5241} \text{ y } O_{5298}$$

reduciéndolos á una misma cantidad: lo cual nos permite aplicar tambien á estas cantidades la antigua fórmula

$$C_6\,H_7\,O_6$$

Para asegurarnos de la bondad de esta fórmula se calcula nuevamente con ella la composicion en centésimas, habiendo tanta mas razon para considerarla como esacta cuanto menor sea la diferencia entre los resultados calculados y las cantidades halladas. Cuando las diferencias sean demasiado grandes para poder atribuirlas á los riesgos de error inherentes al método analítico, se debe considerar como falsa la fórmula y buscar otra. Facilmente se deja conocer que cuando tengamos que tratar una sustancia de equivalente desconocido se pueden hallar diversas fórmulas para ella mediante una sola análisis ó muchas que tengan entre si la mayor analogia, por razon de que las cantidades que da la análisis son aproximadas, pero no la espresion absoluta de la verdad. Apliquemos lo que acabamos de decir á la manita, y veremos que se le pueden atribuir dos fórmulas porque:

Calculado				Hallado
C_6	39,56	C_8	39,67.	39,31
H_7	7,69	H_9	7,44.	7,71
O_6	52,75	O_8	52,89.	52,98
	100,00		100,00	100,00

II. Cálculo de las fórmulas racionales.

§ 164.

Cuando ademas de la composicion en centésimas de una sustancia conocemos su peso atómico se puede calcular fácilmente su fórmula racional, que no solo esprese la relacion que existe entre el número de los equivalentes de sus partes constitutivas sino tambien su cantidad absoluta, como lo demuestran los ejemplos siguientes.

1. Cálculo de la fórmula racional del ácido hiposulfúrico.

Por la análisis se sabe la composicion en centésimas del ácido hiposulfúrico como tambien la del hiposulfato potásico.

Azufre.	44,44	Óxido potásico. . .	39,554
Oxígeno.	55,56	Ácido hiposulfúrico .	60,446
Ácido hiposulfúrico. .	100,00	Hiposulfato potásico .	100,00

El equivalente del óxido potásico es igual á 588,94

Planteando la proporcion

$$39{,}554 : 60{,}446 :: 588{,}94 : x, \qquad x = 900$$

Hallamos como valor de x la suma de los equivalentes que se hallan en el ácido hiposulfúrico; es decir su peso atómico.

Como nos es conocido el verdadero peso atómico de la sustancia, no hay necesidad para calcular su composicion de suponerle uno cualquiera como hemos hecho respecto de la manita en el § 163. En el caso que nos ocupa estableceremos la proporcion siguiente:

$$100 : 44{,}44 :: 900 : x, \qquad x = 400$$

x pues representa la suma de los equivalentes del azufre. Despues diremos,

$$100 : 55{,}56 :: 900 : x, \qquad x = 500,$$

que x representa los equivalentes de oxígeno. Como 200, equivalente del azufre, cabe dos veces justos en 400; y 100, equivalente del oxígeno, 5 veces en 500, hagamos mediante esta division á hallar para el ácido sulfúrico esta fórmula racional.

$$S_2\ O_5$$

2. Cálculo de la fórmula racional del ácido benzoico.

M. Stenhouse, quemando 2,3987 gr. de hidrato de ácido benzoico, desecado á 100° obtuvo 0,9575 gr. ácido carbónico, y 0,1698 de agua.

Quemando 2,4287 gr. de benzoato argéntico obtuvo un residuo de plata que pesaba 0,2702. Partiendo de estos datos calculó su composicion de esta manera.

Carbono.	68,67	Óxido argéntico. . .	50,67
Hidrógeno.	4,95	Ácido benzoico . . .	49,33
Oxígeno.	26,38		100,00
Hidrato de ácido benzoico .	100,00		

El equivalente del óxido argéntico, es igual á 1449,

Estableciendo la proporcion:

$$50{,}67 : 49{,}33 :: 1449 : x, \qquad x = 1410{,}6,$$

Hallaremos que el equivalente del ácido benzoico anhidro es igual á 1410,6 y que el equivalente del ácido benzoico hidratado debe ser igual á 1410,6 + 112,5 = 1523,1. Con este último vamos á hacer la composicion del ácido benzoico hidratado.

$$100 : 68{,}67 :: 1523 . x, \qquad x = 1045{,}84.$$
$$100 : 4{,}95 :: 1323 : x, \qquad x = 75{,}39.$$
$$100 : 26{,}38 :: 1523 : x, \qquad x = 401{,}77.$$

75 está contenido 13,94 veces en 1045,84.
12,5 » 6,03 » 75,39.
100 » 4,02 » 401,77.

A un simple golpe de vista, se conoce que se puede sustituir 14 por 13,94: 6 por 6,03: y 4 por 4,02: de modo que hallaremos como fórmula racional del ácido benzoico hidratado

$$C_{14}\ H_6\ O_4$$

la cual calculada da

C.	68,85
H.	4,92
O.	26,23
	100,00

mientras que se ha hallado

C.	68,67
H.	4,95
O.	26,38
	100,00

3. Cálculo de la fórmula racional de la teina.

Analizando M. Stenhouse esta sustancia obtuvo las cantidades siguientes.

1.ª 0,285 gr. de sustancia le dieron 0,5125 de ácido carbónico y 0,132 de agua.

2.ª Quemada con el óxido cúprico la teina produjo una mezcla gaseosa en que CO_2 era á N, como 4 á 1.

3. 0,5828 gr. de cloro-platinato teico, quemados, dejaron un residuo de platino que pesaba 0,143.

Partiendo de estos datos, se halla que la teína contiene en centésimas partes:

Carbono. . . .	49,5
Hidrógeno . . .	5,14
Azoe.	28,61
Oxígeno. . . .	17,20
	100,00

y que su equivalente es 2575,6

Para hallar este último ha habido que admitir (cosa que por otra parte es muy probable) que la fórmula del cloro-platinato teico era:

$$\text{Teina} + \text{Cl H} + \text{Pt Cl}_2.$$

El peso atómico de esta sal doble se halla mediante esta proporcion

$$0{,}143 : 0{,}5828 :: 1233{,}5 \text{ equiv. del platino} : x \qquad x = 5027$$

Para averiguar el equivalente de la teina es necesario restar del de la sal doble la suma de los equivalentes del clórido platínico 2119,9 y del clórido hídrico 455,7; luego tendremos:

$$5027 - (2119{,}9 + 455{,}7) = 2575{,}6$$

Valiéndonos de su composicion en centésimas, se calculará del modo siguiente la fórmula empírica de la teina:

$$75 : 49{,}05 :: 1 : x \quad , \quad x = 0{,}654$$
$$12{,}5 : 5{,}14 :: 1 : x \quad , \quad x = 0{,}411$$
$$175{,}2 : 28{,}61 :: 1 : x \quad , \quad x = 0{,}163$$
$$100 : 17{,}20 :: 1 : x \quad , \quad x = 0{,}172$$

$$C_{654}\ H_{411}\ N_{163}\ O_{172}$$

Simplificando estas cantidades segun el método indicado en la pág. 261 resulta.

$$C_{241}\ H_{151}\ N_{60}\ O_{63}$$

Dividiendo ahora por 30 tendremos:

$$C_{8,03}\ H_{5,03}\ N_2\ O_{2,1}$$

y despreciando las fracciones, se halla por último :

$$C_8\ H_5\ N_2\ O_2$$

fórmula buena, como podemos cerciorarnos examinando la composicion en centesimas que se calcula con ella

	Calculada.	Hallada.
8C = 600,0. . . .	49,47.	49,05
5H = 62,5. . . .	5,15.	5,14
3N = 330,4. . . .	28,89.	28,61
2O = 200,0. . . .	16,49.	17,20
1212,9	100,00	100,00

Al considerar que la fórmula $C_8\ H_5\ N_2\ O_2$ está calculada para el peso atómico 1212,9, y que este último entra 2,1 veces en el equivalente 2575,6 hallado directamente para la teina, se halla sencillo que se puede sustituir á la razon 1 : 2,1 otra mas sencilla 1 : 2 , la cual nos conduce á la fórmula racional de la teina.

$$2 \times C_8\ H_5\ N_2\ O_2 = C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_4$$

Entonces podemos cerciorarnos de que la fórmula del cloro-platinato teico, es:

$$\text{Teina} + Cl\ H + Pt\ Cl_2.$$

que habiamos supuesto arriba. Basta para ello comparar entre sí la cantidad de platino que segun el cálculo debe encontrarse, y la hallada antes, y ver si están conformes

		En 100 partes.	
		Calculada.	Hallada.
$C_{16}\ H_{10}\ N_4\ O_4$ . .	= 2425,8		
Cl H.	= 455,7		
Platino.	= 1233,5.	24,66. . .	24,53
Cl_2.	= 886,0		
	5001,0		

4. Cálculo de la fórmula racional de las sales en particular.

a. *En las combinaciones que no contienen sustancias isomorfas*, se puede hallar la fórmula racional de las sales determinando la relacion existente entre las cantidades de oxígeno contenidas en cada una de sus partes constituyentes. Este método es muy sencillo.

Analizando el sulfito doble cristalizado de sosa y de amoniaco, hemos hallado :

Oxido sódico. . . .	17,93
Oxido amónico.. . .	15,23
Acido sulfúrico. . . .	46,00
Agua.	20,84
	100,00

391 NaO contienen. . .	100 de O;	luego	17,93	contendrán	4,58
325 NH_4O.	100	»	15,23	»	14,68
500 SO_3..	300	»	46,00	»	27,60
112,5 HO.	100	»	20,84	»	18,52

Las cantidades halladas para el oxigeno son :

$$4,58 : 4,68 : 27,60 : 18,52$$

las cuales son entre sí como

$$1 : 1{,}02 : 6{,}02 : 4{,}04$$

ó mas simplemente como

$$1 : 1 : 6 : 4$$

lo que directamente nos lleva á la fórmula

$$NaO, NH_4O, 2SO_3 + 4HO$$

ó bien:

$$NaO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 4Aq.$$

b. En las combinaciones que contienen sustancias isomorfas. Las sustancias isomorfas pueden sustituirse unas á otras en todas las proporciones posibles. Por esta razon para establecer una fórmula respecto de las combinaciones que contienen sustancias isomorfas es preciso comprenderlas á todas juntas en la fórmula en que figuran como un solo cuerpo. Esto sucede muy frecuentemente en el cálculo de las análisis de los minerales.

A. M. Erdmann ha hallado en la monradita:

	Que contienen oxigeno.		
Acido silícico. . .	56,17.		29,179
Oxido magnésico. .	31,63. .	12,204	14,153
Oxido ferroso. . .	8,56. .	1,949	
Agua..	4,04.		3,590
	100,40		

$$3{,}59 : 14{,}153 : 29{,}179$$

correspondientes á

$$1 : 3{,}94 : 8{,}1;$$

que sin grande error pueden reemplazarse por:

$$1 : 4 : 8.$$

Representando un equivalente de metal por R, vendremos á parar á esta fórmula:

$$4\,(RO, SiO_3) + HO, \text{ ó } 4\left\{\begin{matrix}Mg\\Fe\end{matrix}\right\} O, SiO_2 + Aq$$

No solamente las sustancias isomorfas son las que se sustituyen de este modo recíprocamente en las combinaciones, sino tambien muchas de las que tienen una composicion análoga. Asi es que KO, NaO, CaO, MgO y otra porcion de ellas se sustituyen unas á otras. En el cálculo de las fórmulas hay por consiguiente que computar á todas estas sustancias como componiendo un todo, segun vamos á hacer ver. M. Abich ha hallado en la andesina;

	Que contienen oxigeno.		
Ácido.	59,60.		30,90
Óxido alumínico. .	24,28. . . .	11,22	11,70
Óxido férrico. . .	1,58.	0,48	
Óxido cálcico. . .	5,77. . . .	1,61	3,79
Óxido magnésico. .	1,08. . . .	0,37	
Óxido sódico. . . .	6,53.	1,65	
Óxido potásico. . .	1,08.	0,16	

$$3{,}79 : 11{,}70 : 30{,}90$$

como:

$$1 : 3{,}08 : 8{,}1;$$

ó bien

$$1 : 3 : 8:$$

Representando como antes cada equivalente de metal por R hallaremos la fórmula:

$$RO + R_2O_3 + 4SiO_2 = RO,SiO_2 + R_2O_3,\ 3SiO_2$$

fórmula que tambien se puede representar de este modo:

$$\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na\\K\end{matrix}\right\}O,SiO_2 + \left.\begin{matrix}Al_2\\Fe_2\end{matrix}\right\}O_3,\ 3SiO_2$$

Esta fórmula prueba que la análcima es la leucita, $KO.SiO_2 + Al_2O_3.3SiO_2$; en la que la mayor parte de la potasa ha sido reemplazada por la cal, la sosa y la magnesia; y la alúmina en parte por el óxido férrico.

Es claro que este modo de calcular la fórmula de las sales, se puede tambien aplicar en un todo á las sulfo-sales.

IV. Calculo de la densidad del vapor de los cuerpos gasificables, y su aplicacion á la comprobacion de los análisis y á la determinacion del equivalente de los cuerpos.

§ 165.

Sabemos que el peso específico de un volúmen dado de un gas compuesto es igual á la suma de los pesos específicos de sus partes constituyentes existentes en este mismo volúmen de gas.

Cuando dos volúmenes de hidrógeno se unen con uno de oxígeno producen dos volúmenes de vapor de agua, de tal modo que la densidad de un volúmen de este es igual á la suma del peso específico del oxígeno y del doble del hidrógeno:

$$\begin{aligned}2 \times 0{,}0693 &= 0{,}1386\\ &+ 1{,}1093\\ \hline &= 1{,}2479\end{aligned}$$

Estas cantidades representan el peso de dos volúmenes de vapor de agua: por consiguiente dividiéndolas por 2, tendremos el de un volúmen:

$$\frac{1{,}2479}{2} = 0{,}6239$$

A pesar que reflexionamos vendremos en conocimiento de lo útil que es saber la densidad del vapor de los cuerpos compuestos para deducir de ella el cálculo de su fórmula ha habido á no alguna equivocacion en la cantidad de los equivalentes que hemos asignado á sus componentes.

Por medio de la análisis elemental del alcanfor se ha llegado á establecer como fórmula empírica de esta sustancia:

$$C_{10}H_8O.$$

M. Dumas, ha hallado que la densidad del vapor del alcanfor es igual á 5,294, calculada con el nuevo coeficiente de dilatacion del aire 0,00366. Vamos ahora como deberemos conducirnos para conocer si en la fórmula del alcanfor se ha introducido el número relativo de los equivalentes de los cuerpos simples que realmente contiene:

El peso específico del vapor del carbono $= 0{,}8320$
» del hidrógeno. . . $= 0{,}0693$
» del oxígeno. . . . $= 1{,}1093$

10 eq.	C = 10 volúmenes	= 10 × 0,8320	= 8,3200
8 eq.	H = 16 volúmenes	= 16 × 0,0693	= 1,1088
1 eq.	O = 1 volúmen	= 1 × 1,1093	= 1,1093
			10,5381

Por donde se ve que la suma calculada es casi doble que la hallada directamente:

$$\frac{10,5381}{2} = 5,269;$$

lo cual prueba que la fórmula precitada espresa la relacion verdadera que existe entre las partes constituyentes del alcanfor.

Por medio de la densidad del vapor de los cuerpos compuestos no se puede hallar el número absoluto de equivalentes de los cuerpos simples que entran en su constitucion, porque no es posible saber, refiriéndonos al caso particular que nos ocupa, cuantos volúmenes de vapor produce cada equivalente de alcanfor. Por esta razon es por lo que M. Liebig, por ejemplo, sienta que cada equivalente de alcanfor produce dos volúmenes de vapor, asignándole por lo tanto la fórmula $C_{10} H_8 O$, mientras que M. Dumas le da por fórmula $C_{20} H_{16} O_2$, porque admite que cada equivalente de alcanfor produce 4 volúmenes de vapor.

Por este ejemplo se ve que el conocimiento de la densidad del vapor de los cuerpos no es mas que una comprobacion de la análisis, y que no suministra el medio seguro de fijar la fórmula racional de un cuerpo. Sin embargo se emplea algunas veces con este último objeto, pero solo respecto de aquellas sustancias cuya analogia con otras bien conocidas da márgen á suponer cierto modo de condensacion de los elementos. Asi v. g. es como la esperiencia nos ha enseñado que cada equivalente de la mayor parte de los hidratos de los ácidos orgánicos voláti les produce cuatro volúmenes de vapor. Apliquemos esta ley.

Hemos visto antes que $C_{14} H_6 O_4$, es la fórmula racional del hidrato de ácido benzóico, cuya densidad de vapor es, segun MM. Dumas y Mitscherlich, igual á 4,260. Pues bien; esta misma cantidad hallaremos dividiendo por 4 la suma de los pesos específicos de las partes constituyentes de un equivalente de ácido benzóico, porque:

14 volúm. C	=	11,6480
12 volúm. H	=	0,8316
4 volúm. O	=	4,4372
		16,9168

$$\frac{16,9168}{4} = 4,2292.$$

Penetrados ya de la utilidad que reporta el conocimiento de la densidad del vapor de los cuerpos para la comprobacion de la análisis elemental, veamos ahora el modo de calcularla, sacando partido para este fin de los resultados hallados en el § 154.

Tomemos por ejemplo la determinacion hecha por M. Dumas del peso específico del vapor del alcanfor.

Veamos los resultados inmediatos de su esperiencia.

Temperatura atmosférica.	13,5° C.
Altura barométrica.	0,742 met.

Temperatura del baño al tiempo de tapar el balon . .	244° C.
Aumento de peso del balon	0,708 gr.
Volumen del mercurio que cabe en el balon	295 cent. cúb.
Aire que quedó en el balon	0.

Para conocer el peso específico del vapor es necesario saber:

1. Cuanto pesa el aire contenido en el balon, sin cuyo dato no debe pasarse á 2.
2. Cuanto pesa el vapor del alcanfor contenido en el balon.
3. Que volumen ocupa el vapor de alcanfor reducido á la temperatura de 0° C. y á la presion de 760 milímetros.

Estas cuestiones son sumamente sencillas, y aunque á primera vista no lo parezcan, es por razon de que hay que hacer algunas correcciones y reducciones.

1. Por la cantidad de mercurio que penetró en el balon se sabe que su capacidad es de 295 cent. cúbicos.

Veamos ahora que volumen ocuparán á la temperatura de 0° C. y presion de 760 milímetros, 295 centímetros cúbicos de aire, tomados á 13,5° C. y presion de 742 milímetros. Esta cuestion se resolverá conforme á las reglas que hemos dado en el § 159.

$$760 : 742 :: 295 : x$$

x = 288 centímetros cubicos á 13,5° C y presion de 0,760 milímetros. En seguida diremos:

$$\frac{288}{1 + (13,5 \times 0,00366)} = \frac{288}{1,04941} = 274 \text{ cent. cúb.}$$

á 0.° C y bajo la presion de 760 milímetros.

Pero como 1 centímetro cúbico de aire á 0° C. y presion de 0,760 pesa 0,0012991 es claro que 274 cent. cúb. = 0,0012991 = 0,35595 gr.

2. Cuanto pesa el vapor?

Antes de la esperiencia se ha pesado el balon con el aire que tenia dentro. En el peso subsiguiente á la esperiencia se ha determinado el peso del balon y el de vapor del cuerpo que contenia mas el peso del aire, pues que no le habia en el balon. Para hallar pues á conocer el verdadero peso del vapor no se puede restar directamente el primer peso del segundo, porque el balon + el vapor — el balon + el aire no es = al vapor. De modo que para conseguir nuestro objeto deberemos restar del primer peso el del aire contenido en el balon á sumarle directamente con el peso hallado para el vapor, como vamos á hacerlo.

Peso del aire contenido en el balon. . .	0,35595 gr.
Aumento de peso del balon.	0,70800
Peso del vapor.	1,06395

3. Qué volumen ocupan 1,06395 gr. de vapor á 0° C y presion de 0,760 metr?

La esperiencia hecha antes nos dice que bajo la presion de 0,742 metr. y temperatura de 244° C. ocupaba 295 cent. cúb. Antes de reducir este volumen segun los principios del § 159, hay que hacer en él las correcciones siguientes.

a Segun las esperiencias de M. Magnus 244° del termómetro de mercurio corresponden á 239° verdaderos ó del termómetro de aire. V. la tabla VI.

Segun Dulong y Petit el vidrio se dilata por cada grado sobre 0° del centígrado $\frac{1}{39,9}$ de su volumen: de donde se deduce que en el momento de cerrar el

tubo, el volumen del balon era

$$295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297 \text{ cent. cúb.}$$

Entonces se hacen las reducciones relativas á la temperatura y presion barométrica.

$$760 : 742 :: 297 : x$$

x representa el mismo número de cent. cúb. que ocuparia el vapor á 239° C y bajo la presion de 0,760 metr.; $x = 290$.

Estableciendo en seguida la ecuacion

$$\frac{290}{1 + (239 \times 0{,}00366)} = x$$

resultan 154,6 para el valor de x correspondiente á los cent. cúb. que ocupa el vapor á 0° C. y bajo la presion de 0,760 metr.

De estas cantidades se deduce que 154,6 cent. cúb. de vapor de alcanfor calculado á 0° C. y presion de 0,760 metr. pesan 1,0639 y que por consiguiente 1 litro = 1000 cent. cúb. pesará 6,882 gr. porque

$$154{,}6 : 1{,}0639 :: 1000 : 6{,}882$$

Y como por otra parte sabemos que 1 litro de aire á 0° C. y 0,760 metr. pesa 1,2991 gr. deduciremos que el peso específico del vapor del alcanfor = 5,298 porque.

$$1{,}2991 : 6{,}882 :: 1 : 5{,}298.$$

SEGUNDA PARTE.

ESPECIALIDADES.

I. Análisis de las aguas minerales.

§ 166

Habiendo tratado detalladamente en la primera parte de esta obra de las bases de toda clase de análisis, solo tenemos que ocuparnos aquí de la direccion de las análisis de las aguas minerales. La marcha que debemos seguir es bastante invariable por el corto número de sustancias á que hay que aplicarla.

Las sustancias que mas comunmente se hallan en las aguas minerales son:

a. **Bases.**

Óxidos potásico, sódico, lítico y amónico.
Óxidos estróncico, cálcico y magnésico.
Óxido alumínico.
Óxidos manganoso y ferroso.

b. **Ácidos.**

Ácidos sulfúrico, fosfórico, silícico y carbónico.
Ácido nítrico.
Clórido, brómido, yódido, fluórido y súlfido hídricos.
Ácidos crénico y apocrénico.

c. **Elementos libres.**

Oxígeno y azoe.

d. **Sustancias orgánicas indiferentes.**

Algunas de estas sustancias forman la parte esencial de los principios de la

mayor parte de los manantiales, y son especialmente los óxidos sódico, cálcico y magnesico: algunas veces tambien el hierro, y ademas los ácidos sulfúrico, carbónico, clorídrico y en ocasiones el sulfídrico.

Todas las demas sustancias son por lo general muy raras.

Dividiremos en dos secciones todo lo que tenemos que decir acerca de la análisis de las aguas minerales, á saber:

1. Práctica de la análisis.
2. Cálculo y esposicion de sus resultados.

Práctica de la análisis de las aguas minerales

La epocion de la análisis comprende las operaciones hechas en el manantial y las que se hacen despues en el laboratorio.

A. Trabajos en el manantial.

§ 167.

Drogas y aparatos.

Describiremos primero los objetos necesarios para ejecutar las diversas operaciones que deben practicarse en el manantial.

1. Una botellita grande de las comunes, cuya capacidad se determina exactamente llenándola de agua que se mide vertiéndola en un vaso graduado. Su cabida debe ser de 300 á 400 cent. cúb.

2. Cinco frascos con sus tapones de corcho que ajusten bien, y que quepan uno y medio lo que una botellita. Cuando el agua mineral contiene sólido bórico se necesitan á veces nueve de éstos frascos.

3. Un buen termómetro. Los mejores son los que tienen la graduacion en el mismo tubo.

4. Amoniaco cáustico perfectamente libre de carbonato amónico. Se necesitan de 240 á 300 gramos.

5. De 180 á 200 gramos de una solucion de cloruro cálcico.

6. De 60 á 90 gramos de otra solucion de ácido arsenioso en el clorido hídrico.

7. Papeles reactivos de todas clases.

8. Como unas ocho botellas de vidrio blanco de cabida de quilógramo y medio poco mas ó menos. Deben tener sus tapones de corcho que ajusten bien.

9. Una dama-juana de las de ácido sulfúrico vacía y que quepa 50 quilógramos. Esta vasija solo es útil en ciertas circunstancias. (V. II, *h*.)

Cuando hay que dosificar tambien los gases libres, esto es, el oxígeno y el azoe se necesita tener ademas

10. Un balon de vidrio de capacidad conocida y que debe ser poco mas ó menos de 720 gramos.

11. Un tubo para conducir los gases. Este ha de atravesar un corcho que tape herméticamente el balon 10.

12. Un frasco de vidrio fuerte de 180 gramos de cabida con corta diferencia y metido en su estuche ó caja resistente.

13. Un baño pequeño ó cubeta de agua.

14. Disolucion de potasa cáustica.

15. Un trespies sobre el que se cubra el balon 10.

16. Una lámpara pequeña de alcool.
17. Un poco de cera.

II. Practica.

a. Se empieza por estudiar el olor y sabor del agua. Si esta contiene muy pocas sustancias olorosas es necesario para percibirlas, mediar un vaso de ella, taparle con la mano, agitarle fuertemente y arrimarle inmediatamente á la nariz.

b. Se ensaya con todos los papeles reactivos y se observa si el color que toman desaparece segun se secan al aire libre.

c. Se gradua la temperatura del agua, teniendo cuidado de anotar;

α. La fecha de la esperiencia.

β. La temperatura atmosférica.

γ. Si la temperatura del manantial es constante en las diversas estaciones del año.

d. Se ponen en cada uno de los cinco frascos mencionados (I, 2) unos 30 gramos de la disolucion de cloruro cálcico y 45 de amoniaco.

e. Se introduce con tiento la bombilla en el manantial hasta que enteramente cubra el agua su boca superior y tapando entonces esta con el dedo pulgar se saca fuera y se vacía en uno de los cinco frascos que se tapa al momento.

Del mismo modo se llenan los otros cuatro y en seguida se sujeta el corcho con un bramante.

f. La operacion que vamos á describir no tiene aplicacion sino cuando el agua mineral tiene olor de súlfido hídrico. Se pone en cada uno de las cinco frascos dichos un poco de la solucion de ácido arsenioso en el clórido hídrico, cuidando de lavar el cuello con una corta cantidad de agua pura para que no se pegue nada á la bombilla al tiempo de introducir esta en ellos. Se echa una bombilla de agua en cada frasco y se le pone su corcho bien ajustado y sujeto con bramante.

g. Esta operacion solo tiene lugar cuando además del ácido carbónico y del súlfido hídrico se quieren tambien dosificar los demás gases existentes en el agua. Se llena enteramente de agua mineral el balon (I, 10) como tambien el tubo destinado á conducir los gases y se tapa su estremidad inferior con cera.

En seguida se pone el balon sobre el trespies y se dirige la estremidad encorvada de su tubo debajo del frasco de vidrio fuerte (I, 12) lleno de una solucion debil de potasa cáustica igualmente que el baño de agua en el que debe estar sumerjido boca abajo. Dispuesto asi todo y bien enfilado el orificio del tubo con el gollete del frasco se quita la cera que tapaba el primero y se calienta el balon á la lámpara de alcool hasta que hierva, á cuya temperatura se le conserva por espacio de diez minutos y despues se saca del baño el tubo de gas. El frasco al que han ido á parar los gases se le deja por algun tiempo boca abajo sobre la potasa cáustica para que esta le quite todo el ácido carbónico que contenga: en seguida se tapa perfectamente antes de sacarle del baño ajustándole el corcho y atándole con bramante: y se le pone boca abajo en su estuche lleno de agua que se tapa tambien herméticamente, en cuya disposicion y siempre boca abajo se debe conservar y transportar de un punto á otro.

h. Se llenan las botellas I, 8, como tambien la dama-juana I, 9, del agua mineral. Si hubiese proporcion de evaporar en el mismo manantial unos 50 quilógramos de agua en cápsulas de porcelana de unas tres libras de capacidad, se hará

así, recojiendo en una botella el líquido concentrado y el sedimento que forme: y en este caso se escusa el trasporte de la dama-juana.

i. Deben anotarse con la mayor escrupulosidad todas las particularidades interesantes del manantial como v. g. la cantidad de agua que brota; si esta es siempre constante; si forma sedimento en los tubos de conduccion; si es trasparente; la formacion geológica del terreno; la profundidad de donde brota; el efecto mas sobresaliente de las aguas, etc., etc.

B. Trabajos en el laboratorio.

I. Análisis cualitativa.

§ 1º.

El estudio cualitativo de las aguas minerales generalmente no se dirige sino sobre sus principios mas abundantes: siendo mas cómodo dejar de investigar los demas que existen en corta cantidad, para cuando nos ocupemos de su análisis cuantitativa.

a. Rara vez hay necesidad de recurrir á una análisis especial para cerciorarnos de la existencia del ácido carbónico y del sulfido hídrico, cuyo sabor y olor demuestran desde luego bien claramente su presencia. Cuando las aguas minerales han estado embotelladas por largo tiempo suelen ofrecer una sulfúrica que no tenian recien cojidas, lo cual proviene de que los sulfatos contenidos en ellas se han reducido y trasformado en sulfuros por la accion del corcho humedo, los cuales descompuestos á su vez por el ácido carbónico del agua han dado orígen al sólido hídrico. Para cerciorarnos de la presencia de estos dos ácidos en el agua recien cojida procederemos del modo siguiente.

α. Se echa un poco de agua de cal en el agua mineral; si el precipitado que forma desaparece segun se va añadiendo mas agua tendremos descubierta la presencia del ácido carbónico libre.

β. Se llena casi enteramente de agua mineral un tubo de ensayo en el que se echa un poco de acetato plumbico, y se agita. Despues se coloca el tubo sobre un papel blanco y se mira por su interior en sentido vertical: si se nota un precipitado negro ó un color pardusco, es prueba de que el agua contiene sólido hídrico.

b. Se evaporan cerca de 700 gramos de agua hasta reducirlos á la mitad de su volúmen en un balon de vidrio ó mejor en una cápsula de platino. Durante la evaporacion por lo general se enturbia el agua, porque el ácido carbónico deja sedimentar todas las materias que estaban disueltas á favor de él. Se filtra esta agua y se lava con agua destilada lo que queda en el filtro.

Veamos ahora las principales sustancias que hay que buscar en el precipitado y en el líquido filtrado.

En el precipitado:
Carbonato cálcico,
Carbonato magnésico,
Óxido férrico.

En el líquido filtrado:
Óxidos sódico, potásico, cálcico y magnésico,
Ácido sulfúrico,
Cloro, bromo y yodo.

c. Estudio del precipitado obtenido en b.—Se le trata por el cloruro hídrico

si se disuelve en él con efervescencia, es señal de que contiene *ácido carbónico*.

Se echa en una parte de la solucion cianoferrito potásico y en el resto amoniaco: si el primero produce un precipitado azul y el segundo rojo pardusco, indican la presencia del *hierro*. Si el precipitado formado por el amoniaco no es rojo pardo, sino amarillo bajo, deberemos deducir la existencia del ácido fosfórico, ó de la alúmina, ó de los dos á la vez: por lo que se les deberá buscar al hacer la análisis cuantitativa.

En el líquido adicionado con amoniaco y filtrado, si está turbio, se echa oxalato amónico para descubrir *la cal*, y en lo que quede despues de esta precipitacion se echa fosfato sódico para descubrir la *magnesia*.

d. Estudio del líquido filtrado obtenido en b.

α. Se examina qué reaccion ejerce. Si está fuertemente alcalino se debe admitir en él la presencia de un carbonato alcalino ó del sulfuro de un metal alcalino. En este último caso el líquido ennegrece una solucion de plomo. A veces el agua puede presentar una débil reaccion alcalina aun cuando no contenga carbonato ni sulfuro alcalino, siempre que tenga cloruro magnésico, el cual se descompone parcialmente cuando se hierve con agua produciendo clórido hídrico que se desprende, y cloruro magnésico básico que queda en parte en disolucion. Para conocer de seguro si la solucion contiene ó no carbonatos alcalinos se evapora casi hasta sequedad parte del líquido filtrado, se añade luego un ácido y se observa si se desprende *ácido carbónico* con efervescencia.

β. Despues de acidular con clórido hídrico una parte del líquido se trata por el cloruro barítico para ver si contiene *acido sulfúrico*.

γ. Se acidifica otra porcion con ácido nítrico y se le añade nitrato argéntico para descubrir el *cloro*.

δ. A otra parte se añade cloruro amónico y luego oxalato amónico para averiguar si hay *cal*. En seguida se filtra para separar el precipitado calizo.

ε. Se toma un poco de este líquido filtrado y se le echa amoniaco y despues fosfato sódico, con lo que se descubrirá la *magnesia*.

ζ. Se evapora hasta sequedad el resto del líquido filtrado en *δ* y se calienta el residuo al fuego rojo para desprender todas las sales amoniacales. Se disuelve este residuo en agua y se precipita la magnesia y el ácido sulfúrico por el agua de barita: se filtra y se le priva del esceso de base por el carbonato amónico: se vuelve á filtrar se evapora hasta sequedad y se calcina al calor rojo el residuo, en el que se procede á investigar *la sosa* empleando al intento la llama de alcool; y *la potasa* por medio del cloruro platínico.

η. Para asegurarnos de la presencia del bromo y del yodo en una agua mineral, es necesario, la mayor parte de veces, evaporar una grandísima cantidad de líquido. En la solucion concentrada producida por esta evaporacion se busca el *yodo*, por medio del engrudo de almidon; añadiendo una cantidad muy pequeña de agua de cloro. *El bromo* se descubre agitando esta solucion con agua de cloro y eter que disuelve el bromo, tomando color amarillo. Se evapora hasta sequedad con potasa cáustica esta solucion etérea y se calcina el residuo: el que se pone en seguida en una retortita con un poco de ácido sulfúrico y de sobreóxido mangánico pulverizado, se adapta un recipiente al cuello de la retorta, teniendo cuidado de mantenerle frio; se calienta con suavidad la retorta y el producto de la destilacion se recoje en un tubo de ensayo que contenga un poco de engrudo de almi-

don, cuyo tubo despues de preparado de este modo se cierra á la lámpara y se le da la vuelta, segun hemos dicho en la análisis cualitativa.

II. Analisis cuantitativa.

§ 169.

La marcha que hay que seguir para la análisis cuantitativa de las aguas minerales es muy diferente, segun que contengan ó no carbonatos alcalinos. Como es mucho mas fácil la análisis de las aguas que contienen estos que la de las que no los contienen, vamos á ocuparnos primero de estas últimas, porque en su análisis se halla comprendido enteramente todo cuanto se refiere á la de las aguas alcalinas. Supondremos que existen en el agua todas las sustancias que por lo comun pueden encontrarse en ella.

Despues veremos cómo ha de modificarse la marcha analítica propuesta cuando haya que aplicarla á las aguas alcalinas ó sulfurosas.

Generalmente se empieza la análisis por determinar el peso específico del agua.

Determinacion del peso especifico del agua.

Se ponen á la misma temperatura dos botellas, una de agua destilada y otra del agua mineral.

Se toma un frasquito de vidrio con tapon esmerilado, de capacidad de 100 gr. próximamente y se pesa primero vacío, despues lleno de agua destilada y por último del agua mineral. Dividiendo el peso de esta por el del agua destilada el cuociente espresará el peso específico del agua mineral.

La cantidad de agua mineral que se emplea en cada ensayo se puede deducir directamente por medio del peso, ó bien medirla con el frasquito que ha servido para determinar el peso específico: pero siempre que sea posible debe preferirse pesar el agua á medirla.

Además del agua mineral tal cual se encuentra en el manantial, es preciso tambien para dosificar sus partes fijas, tener la destilacion producida por la evaporacion de 50 kilóg. de agua, en que hubiera el precipitado que se haya formado. Cuando no ha podido uno mismo preparar este producto al pie del manantial, es menester evaporar inmediatamente en una cápsula de plata ó de porcelana, á un calor suave, el agua que hay en la dama-juana.

1. *Dosificacion de todas las partes fijas.*

Se calientan suavemente en baño de arena, en un vaso de precipitados tapado con un vidrio, 200 ó 300 gr. del agua mineral hasta que se desprenda todo el ácido carbónico; y en seguida se echan con precaucion en una cápsula de platino, pesada de antemano, el agua y el precipitado que pueda haberse formado. Se evapora hasta sequedad en baño de maría y se desea en baño de aire ó de aceite, á una temperatura de 180° C. próximamente, hasta que no disminuya su peso; y se pesa el residuo. Mientras se verifica esta operacion disminuye algun tanto el peso del cloruro magnésico, porque se descomponen algunas pequeñas porciones de él, transformándose en clórido hídrico volátil y en óxido magnésico fijo. Será muy ventajoso que esta pérdida sea tan pequeña que pueda despreciarse sin cometer error grave; pero para evitarla completamente es preciso evaporar el agua despues de añadirle cierta cantidad, pesada, de carbonato sódico desecado al calor rojo.

2. *Dosificacion simultánea del cloro, del bromo y del yodo.*

Se acidifican con el ácido nítrico cerca de 100 gr. de agua y se precipita en seguida esta por el nitrato argéntico, dosificando por último el precipitado segun el § 107 I, *a*.

3. *Dosificacion simultánea de los óxidos cálcico, magnésico, férrico, y del ácido silícico.*

Se echan en un gran balon de vidrio unos 800 gr. de agua, que se acidula con el ácido nítrico: despues se calienta hasta desprender todo el ácido carbónico y se evapora hasta sequedad, en baño de agua en una cápsula de porcelana. El residuo se calienta en baño de arena hasta privarle de toda su humedad: se pone luego en digestion con clórido hídrico, se añade agua y se dosifica el ácido silícico, segun el § 106 II, *a*.

El hierro se precipita echando en el líquido filtrado amoniaco, (§ 122, *b*, 4) en seguida la cal por el oxalato amónico, y por último la magnesia por el fosfato sódico, (§ 117, 6, *a*).

Cuando el óxido férrico no tiene un hermoso color rojo pardo y puede sospecharse, por consiguiente, que contiene ácido fosfórico ú óxido alumínico, se lava, se disuelve despues en el clórido hídrico y se precipita esta solucion por medio de la potasa cáustica añadiendo además un lijero esceso. Se filtra y se lava bien el precipitado, que se disuelve en el clórido hídrico; y en la solucion se echa amoniaco en esceso, y despues sulfidrato amónico y se dosifica, segun el § 85, *b*, el hierro en el sulfuro ferroso; y segun el § 123 A, *a*, el óxido alumínico que pueda haber en el líquido filtrado.

4. *Dosificacion de los óxidos cálcico, magnésico y férrico en el precipitado producido por la ebulicion, como tambien de los óxidos cálcico y magnésico que quedan en disolucion.*

Se hierven por espacio de una hora poco mas ó menos, de 600 á 800 gramos de agua en un gran balon, teniendo cuidado de reemplazar con agua destilada la que merme, sin cuya precaucion habria peligro de que se sedimentase sulfato cálcico con los carbonatos térreos insolubles. Se echa en seguida todo sobre un filtro y se lava con cuidado el precipitado con agua destilada.

Los óxidos cálcico y magnésico se dosifican en el líquido filtrado, con arreglo al § 117, 6, *a*.

El precipitado se disuelve en clórido hídrico diluido, añadiéndole un poco de ácido nítrico, y se calienta la disolucion, de la que se separa el hierro y los óxidos cálcico y magnésico como en 3.

5. *Dosificacion de los alcalis.*

Se calientan con precaucion unos 600 gramos de agua en un balon hasta reducirlos á 400, y sin filtrarlo se añade un esceso de agua de barita.

Se filtra, y se precipita por el carbonato amónico el esceso de barita y la cal (§ 74, 2, *a*).

Se filtra, de nuevo, se evapora hasta sequedad y se calcina al calor rojo el residuo (§ 71, 3), el cual se pesa, y en él se dosifican los óxidos sódico y potásico cuando están juntos, con arreglo al § 115, 1, *a*.

6. Dosificacion del acido sulfúrico.

Se acidulan con clórido hídrico unos 600 gr. de agua y se les añade cloruro barítico: se deja sedimentar por espacio de 24 horas, se filtra y se dosifica el sulfato barítico con arreglo al § 74, 1, *a*.

7. Dosificacion simultánea de todo el ácido carbónico.

Se recoje en filtros separados y pesados de antemano el precipitado formado en cada uno de los frascos que se han llenado con la trompilla, despues de introducir cloruro cálcico y amoniaco. Cuando es muy abundante el precipitado producido basta recojer el de tres frascos. En todo caso, se secan á 100° los filtros con los precipitados que contienen y se pesan. Si la operacion se ha conducido bien, el peso de estos precipitados es con corta diferencia el mismo: el término medio aritmético del producto de estas diversas dosificaciones está admitido como verdadero.

Se reunen y se trituran juntos estos precipitados, y se toman de ellos dos ó tres porciones, en las que se dosifica segun el § 105, *b*, *β*, el ácido carbónico que contienen. Se toma el término medio de estas dosificaciones, y por el cálculo se refiere el ácido carbónico hallado á toda la masa del precipitado, ó mejor á la cantidad de agua de que procede. Como no se conoce mas que el volúmen de esta cantidad de agua, y el agua mineral tomó un peso específico mayor que la pura, es menester multiplicar primero el número de centímetros cúbicos que representa por su peso específico, para saber cuanto pesa cada centímetro cúbico de dicha agua.

8. Dosificacion del bromo y del yodo.

Estos dos principios se dosifican en el agua mineral evaporada, á saber: el yodo en forma de yoduro paládico y el bromo sobre bromato. Como todo el yodo contenido en un líquido es difícil de precipitar en estado de yoduro paládico en presencia de una gran masa de cloruros y principalmente de los de calcio y de magnesio, es preciso para conseguir este objeto operar del siguiente modo. Se separa por filtracion el agua madre del precipitado, despues se reunen estas aguas de lavacion al líquido filtrado y se pesan juntos. Como se sabe á que cantidad de agua mineral corresponde este líquido se sabe tambien, por consiguiente, á cuanta de la misma corresponde una fraccion del total.

Para separar de esta solucion los ácidos cálcico y magnésico, se evaporan hasta sequedad unos 1000 gramos de ella, despues de añadirles un exceso de carbonato sódico. El residuo se trata por cloruro de 50° C. hasta que la solucion obtenida no contenga el menor indicio de yodo. Se evapora hasta sequedad esta solucion alcalina y despues se disuelve el residuo en agua, precipitando el yodo segun el § 103, 1, en forma de yoduro paládico que se recoje sobre un filtro.

El líquido que filtra se acidifica con ácido nítrico y se le añade un exceso de nitrato argéntico. El precipitado obtenido de este modo se pesa segun el § 107, 1, *a*, y en él se encuentra con el cloruro argéntico todo el bromo en estado de bromuro de este metal. Despues se dosifica en esta mezcla, segun el § 131, 1, *β* el bromo que contenga.

9. Investigacion y dosificacion del óxido lítico.

Se toman 400 gramos poco mas ó menos del líquido obtenido por la filtracion de las aguas madres, segun dejamos dicho en 8, y se le añade un exceso de car-

bonato sódico con el que se evaporan á grande hervor hasta sequedad. El residuo se trata con agua hirviendo, se filtra y se echa en el líquido fosfato sódico, despues se evapora hasta sequedad y se trata el nuevo residuo con agua fria. Se recoje sobre un filtro el fosfato lítico-sódico, se lava, aunque sin prolongar las lociones demasiado, con agua fria, se seca y se calcina á fuego rojo. Antes de dar por sentado que el precipitado pesado está formado realmente de fosfato lítico-sódico, debemos siempre cerciorarnos de su pureza por el soplete. Para operar con mas seguridad vamos á esponer aquí las propiedades mas sobresalientes de esta sal. El fosfato lítico-sódico es un polvo blanco, ligero, muy poco soluble en agua fria, algo mas en la caliente y casi absolutamente insoluble en agua cargada de fosfato sódico. Segun Brandes se necesitan 1400 partes de agua á 15°, 1233 á 60°, y 951 á 100° para disolver una de esta sal. Cuando se la calienta al soplete sobre un hilo de platino se funde con bastante facilidad produciendo una perla trasparente que al enfriarse se vuelve blanca, opaca y cristalina. Si se funde sobre carbon no es absorvida por sus poros: mezclada con carbonato sódico se funde sobre el platino en una perla trasparente que pierde algo de esta propiedad al enfriarse, carácter que la distingue muy marcadamente de los fosfatos térreos. Como esta sal no contiene agua, no varía su composicion cuando se la calienta al calor rojo. Segun M. Rammelsberg se compone despues de calcinada de PO_5 3RO, esto es, que cada equivalente de ácido fosfórico esta unido con 3 de base: pero como los óxidos lítico y sódico se sustituyen recíprocamente en esta sal, porque son isomorfos, es claro que la cantidad de cada una de las bases contenidas en ella es variable.

De aquí se sigue que podemos servirnos del fosfato lítico-sódico para aislar el óxido lítico, pero no para dosificarle: lo cual obliga á analizar esta sal siempre que se quiere conocer con exactitud la cantidad de óxido lítico contenido en ella. Para descomponerla se separa de ella primero el ácido fosfórico segun el § 101, II, a, γ: despues se transforman en cloruros las bases, los cuales se secan y se tratan por el alcool absoluto que disuelve el cloruro lítico sin tocar al cloruro sódico.

10. *Investigacion y dosificacion de los óxidos manganoso, alumínico y estróncico.*

Se deseca en baño acuoso y se pesa en seguida el precipitado obtenido al filtrar el agua madre: y como nos es conocida la cantidad de agua de que procede, se sabe tambien la que corresponde á una fraccion determinada del precipitado. Se disuelve la cuarta parte de este poco mas ó menos en clórido hídrico. Se sobresatura esta solucion con amoniaco, se le añade sulfidrato amónico y se filtra para recojer el precipitado, que además de los sulfuros ferroso y manganoso contiene tambien óxido alumínico. Despues de lavar el precipitado se le disuelve en clórido hídrico y se echa en el líquido ácido nítrico con el que se le calienta, y en seguida se separan por medio del óxido potásico segun el § 123, A, a los óxidos férrico y mangánico, del alumínico.

El óxido férrico se separa del mangánico por medio del succinato amónico (§ 124, 1, α).

El óxido estróncico que puede existir en la solucion de que se han separado los sulfuros metálicos se precipita con una solucion de sulfato cálcico.

11. *Investigacion y dosificación del ácido fosfórico.*

Se disuelve en ácido hídrico otra cuarta parte del precipitado obtenido en 10, y en esta solucion se dosifica el ácido fosfórico segun el § 101, II, *d*, *c*.

12. *Investigacion del fluor.*

Se disuelve otra cuarta parte del mismo precipitado obtenido en 10 en ácido hídrico tambien: se precipita este líquido por el amoniaco y se filtra. Se lava bien el precipitado, en el que debemos asegurarnos de la presencia del fluor calentándole con ácido sulfúrico en un crisol de platino tapado con un vidrio.

13. *Investigacion y dosificacion del amoniaco.*

Se evaporan suavemente á la temperatura de 50° á 60° C. 500 á 1000 gramos del agua que se ensaya, añadiendo un poco de ácido hídrico. El producto de la evaporacion se introduce en un gran balon y se echa sobre él una escasa cantidad de sosa cáustica: despues se hace comunicar este balon por medio de un tubo con otro que se tiene cuido de mantener frio. Se calienta con cuidado el primer balon hasta que empieza á hervir: y los vapores que se desprenden, al pasar al segundo balon frio, se condensan, mezclándose en este con el ácido hídrico que se ha puesto al principio de la operacion. En este líquido ácido se dosifica el amoniaco segun el § 73, 2, *g*.

14. *Investigacion y dosificacion de los ácidos crénico y apocrénico.*

Se hierve por espacio de una hora poco mas ó menos la última cuarta parte del precipitado obtenido en 10, con una disolucion de potasa cáustica. Se filtra, se acidula el líquido filtrado con ácido acético y se añade acetato cúprico neutro. Si el precipitado formado por esta sal es de color pardusco, está constituido por el apocrenato cúprico. Segun M. Mulder esta sal contiene variables cantidades de amoniaco. Desecada á 140° C. deja 12,8 por 100 de óxido cúprico cuando se la calcina. Se acidula el líquido separado por filtracion del precipitado anterior la cantidad suficiente de carbonato cúprico para que su color azul pase al verde, y despues se calienta. Si entonces se forma un precipitado verde oscuro es debido al crenato cúprico, que despues desecado á 140° C. deja, segun M. Mulder, 24,12 por 100 de óxido cúprico cuando se calcina. V. para mas pormenores sobre estos dos ácidos el trabajo de M. Mulder en el *Journ. für. Prak. Chem.* XXXII, s. 321.

15. *Investigacion y dosificacion de la materia llamada orgánica extractiva.*

Cuando se tratan á la vez grandes cantidades de aguas minerales hirviéndolas y evaporándolas, dejan casi todas un residuo que pardea y se carboniza al calentarlo. Cuando se observa este fenómeno en una salitre, se atribuye á la presencia de que nos vamos á ocupar aquí. Para conocer el peso de la sustancia extractiva que se halla en una cantidad dada de agua, se toma un peso conocido del agua madre filtrada, se la evapora hasta sequedad con carbonato sódico, se hierve el residuo con agua filtrada, se evapora esta nueva solucion hasta sequedad, y el residuo se desea perfectamente á 140° hasta que su peso no disminuya ya absolutamente: entonces se calcina al calor rojo hasta que el color negro que se habia dejado ver en su superficie haya desaparecido totalmente. La diferencia de peso entre el residuo desecado y el calcinado espresa la cantidad de extractivo contenido en él.

Cuando el estractivo está mezclado con materias resinosas, como sucede muy frecuentemente, se deben apurar sus partes solubles con alcool, mezclar despues agua con esta solucion y evaporar el alcool, que al volatizarse deja sedimentar la resina en forma insoluble, al paso que todo el estractivo queda en disolucion.

16. *Dosificacion de los gases que no estan combinados con el agua.*

Para conocer con exactitud la naturaleza de los demas gases que hay en disolucion en el agua, se introduce la mezcla de los gases recojidos segun el § 167, II, *g*, en un tubo graduado y se mide con cuidado su volúmen sobre una cuba llena de agua hervida. Estos gases no son por lo general mas que una mezcla de oxígeno, de azoe y de un poco de carburo dihídrico. El oxígeno contenido en la mezcla se dosifica con el cobre humedecido con el clórido hídrico, como diremos en el § 187.

Se mide el residuo del gas y se hace llegar á él un poco de cloro gaseoso con el que se deja en contacto por algun tiempo bajo la influencia de los rayos solares. Por este medio se descompone todo el carburo dihídrico, CH_2, existente en la mezcla, porque cada equivalente de este gas produce con 2HO y 4Cl, 4ClH y CO_2. Entonces se quita el tubo y se pone sobre nueva agua bien pura y hervida: despues se introduce en el tubo un cilindro de potasa cáustica atado á un alambre de hierro con el que se le sube hasta que esté mas alto que el agua de la cuba. Luego que no disminuye el volúmen del gas, se aparta la potasa, y se mide con escrupulosidad el del restante que está formado únicamente de azoe puro.

El carburo hídrico se dosifica directamente restando del volúmen total de la mezcla de gas el del azoe y el del oxígeno: la diferencia nos indicará el volúmen del carburo hídrico.

Modificaciones que hay que hacer en la análisis de las aguas minerales cuando contienen álcalis.

§ 170.

Cuando una agua mineral contiene carbonatos alcalinos no puede tener sales cálcicas ó magnésicas solubles de suyo: todo el óxido cálcico y magnésico que exista en disolucion está en estado de bicarbonato, aunque no se llegue á precipitar por la ebulicion toda la magnesia, de la que parte queda disuelta, porque pasa al estado de carbonato magnésico sódico. Lo mejor que se puede hacer en semejante caso es dosificar á la vez los óxidos cálcico y magnésico como tambien el óxido férrico y el ácido silícico, segun el § 169, 3.

He aquí el modo de dosificar los carbonatos alcalinos, ó para hablar con mas propiedad, el ácido carbónico que forma sales neutras con los álcalis. Se hierven por largo tiempo de 300 á 400 gr. de agua, se filtran y se lava el precipitado con agua caliente. Se mezclan las aguas de locion con el líquido filtrado y se hacen del todo dos porciones iguales, en una de las cuales se dosifica el cloro, como se acostumbra, despues de acidularla con ácido nítrico.

En la otra mitad del líquido se echa clórido hídrico en cantidad suficiente para que quede ligeramente ácido: se evapora hasta sequedad, se calcina el residuo al rojo incipiente y se trata despues con agua. El cloro que se halla en este líquido se dosifica tambien. Es claro que en esta segunda dosificacion se debe obtener

mas cloro que en la primera, y que cada equivalente que se encuentre de mas corresponde á otro de ácido carbónico que estaba unido con los álcalis.

Veamos de que manera debemos conducirnos para dosificar los álcalis: se hierve el agua por algun tiempo despues de añadirle cloruro barítico, se echa enciima agua de barita y se filtra al cabo de un rato. El líquido filtrado se precipita por medio del carbonato amónico. Evaporando el líquido separado por filtracion del carbonato barítico, se obtiene un residuo que despues de calcinarle al rojo no está compuesto mas que de cloruros alcalinos.

Modificaciones que se deben hacer en los análisis de las aguas minerales cuando contienen súlfido hídrico ó un compuesto de azufre.

§ 171.

Cuando una agua tiene olor de sulfido hídrico y no está alcalina, no contiene absolutamente mas que sulfido hídrico; pero si está alcalina puede contener á la vez un sulfuro alcalino.

La dosificacion de todo el azufre es fácil: se precipita segun el § 167, II, *f*, el súlfido arsenioso, el cual se lava, se seca y se pesa, como en el § 111, I, *a*.

Todos los métodos que se han puesto en juego hasta el dia para dosificar los compuestos de azufre en presencia del sulfido hídrico libre dejan tanto que desear, que nos vemos en la precision de proponer otro, aunque por falta de tiempo no hayamos podido ensayarle.

Despues de dosificar del modo que hemos indicado arriba, todo el azufre existente en el agua, se determina el súlfido hídrico libre que contiene del modo siguiente, y en una porcion separada: se pone en digestion por largo tiempo el agua en un balon con un exceso de hidrato magnésico para que absorva todo el ácido carbónico como tambien el sulfido hídrico libre: se hierve entonces el contenido del balon cuyos vapores compuestos del vapor de agua y del sulfido hídrico se hacen pasar por un tubo á otro bajo que se tiene cuidado de mantener frio, y en el que se ha introducido una solucion de ácido arsenioso en clorhídrico sobresaturada de potasa cáustica.

Absorvido está sobre todo el sulfido hídrico por ácido arsenioso que se dosifica segun el § 111, II, 2, *b*, *a*, *bb*.

La diferencia entre estas dos dosificaciones del azufre espresa la cantidad de este combinado con las bases.

Este procedimiento analítico se funda en que á la temperatura á que hierve el agua, el sulfhidrato sódico se descompone (Gueranger) en sulfido hídrico y sulfuro sódico, y en que á esta misma temperatura el sulfuro magnésico se descompone (Berzelius) en sulfido hídrico y ácido magnésico.

2. Calculo, comprobacion, y esposicion de los análisis de las aguas minerales.

§ 172.

Bien se deja conocer que los resultados obtenidos en 1 son el producto bruto, digámoslo así, de la investigacion indirecta, y que no guardan relacion alguna con la teoria que se puede tener formada acerca del modo con que estan reunidos entre sí las sustancias halladas.

Y como los progresos de la química pueden modificar las ideas que actualmente tenemos sobre esto, es bueno hacer siempre primero la esposicion de los resul-

tados directos de la análisis, é indicar los métodos por que los hemos obtenido. De este modo la análisis conserva en todo tiempo su valor.

Se acostumbra suponer que los ácidos y las bases del agua han formado sales uniéndose entre sí por el órden de sus respectivas afinidades, es decir, que el ácido mas fuerte está combinado con la base mas poderosa, etc.; pero sin dejar de tener en cuenta la mayor ó menor solubilidad de las sales, la cual influye sobre manera en los fenómenos de la afinidad. Por esta razon hay que admitir que cuando en una agua mineral hervida se encuentran á la vez óxido cálcico, óxido potásico y ácido sulfúrico, este último está combinado con el óxido cálcico, y asi respecto de los demas.

No es posible sin embargo negar que en esta parte el químico tiene la mayor libertad, y que los mismos resultados directos pueden guiarnos á deducciones muy diferentes, segun que se calculen de esta ó de la otra manera.

Es absolutamente indispensable que los químicos se pongan de acuerdo acerca del modo con que deben combinarse entre sí las partes constituyentes de las aguas minerales: y mientras esto no esté convenido, solo se podrá comparar el producto de su análisis inmediata, mas no el de su cálculo. A nuestro entender debieran suponerse siempre las sales anhidras, los carbonatos neutros, y considerar como libre el esceso de ácido carbónico si le hubiere.

A continuacion ponemos un ejemplo que da á conocer el modo de esposicion analítica que nos parece mas conveniente, como tambien la marcha que se debe seguir para comprobar los resultados de una análisis. Este ejemplo es la análisis practicada por MM. Fresenius y Will del agua de Bonifaciusbrunnen en Salzschlirf en el pais de Fulda, análisis que se halla consignada en los *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. II, 66.

No hemos querido rectificar los cálculos hechos con el antiguo peso atómico de algunos cuerpos, para que el lector pueda si quiere comparar estas cantidades con las de la memoria original.

Manantial de Boniface en Salzschlirf.

a. Datos inmediatos de la análisis calculados en centésimas.

Peso específico = 1,011164.

1. Total de las sustancias fijas: 1,3778 por 100.
2. Suma del cloro, del bromo y del yodo: 2,8071 de precipitado argéntico por 100.
3. Suma de los óxidos cálcico, magnésico, férrico y ácido silícico.
   - *a.* Óxido cálcico, 0,10442 por 100.
   - *b.* Ácido silícico, 0,00114 por 100.

   Los óxidos magnésico y férrico no se han dosificado separadamente.
4. Óxidos cálcico, magnésico y férrico en el precipitado formado mediante la ebulicion.
   - *a.* Óxido cálcico, 0,03642 por 100.
   - *b.* Óxido magnésico, 0,00041 por 100.
   - *c.* Óxido férrico, 0,00066 por 100.

Óxido cálcico y magnésico en el agua hervida y filtrada.

- *a.* Óxido cálcico, 0,064724 por 100.
- *b.* Magnésico, 0,028855 por 100.

5. Álcalis.
   a. Óxido potásico, 0,00865 por 100.
   b. Óxido sódico, 0,54783 por 100.
6. Ácido sulfúrico, 0,10853 por 100.
7. Total de ácido carbónico, 0,194301 por 100.
8. Bromo y yodo.
   a. Bromo, 0,000402 por 100.
   b. Yodo, 0,000147 por 100.

No se han dosificado cuantitativamente las demas partes constituyentes del agua, como v. g. el óxido bórico, el ácido fosfórico, el óxido manganoso, los ácidos crénico y apocrénico y la materia estractiva.

b. Calculo.

a. Está admitido que las sales que se precipitan durante la ebullicion del agua lo verifican en estado de carbonatos, y que se hallaban antes disueltas en un exceso de ácido carbónico.

1.° 0,[illegible] de óxido férrico corresponden á 0,[illegible] de carbonato ferroso, que contienen 0,00038 de ácido carbónico.

2.° 0,03042 de oxido cálcico corresponden á 0,[illegible] de carbonato cálcico, que contienen 0,02891 de ácido carbónico.

3.° 0,[illegible] de óxido magnésico corresponden á 0,[illegible] de carbonato magnésico MgO, CO_2 que contienen 0,00044 de ácido carbónico.

b. Como conocemos la cantidad del ácido carbónico contenido en el agua igualmente que la de el que está combinado con las bases, la diferencia que existe entre estas dos cantidades expresa el peso del ácido carbónico libre que hay en el agua.

Total del ácido carbónico.		0,194301
Ácido carbónico combinado con		
El óxido cálcico. . . .	0,02891	
El óxido magnésico. . .	0,00044	0,029730
El óxido ferroso. . . .	0,00038	
Diferencia que expresa la cantidad de ácido carbónico libre. . .		0,164571

7. Se combina la cantidad hallada de ácido sulfúrico, primeramente con el óxido cálcico, despues con el potásico y el resto con el sódico.

1.° El agua hervida contiene: 0,[illegible] de cal que unidas con 0,[illegible] de ácido sulfúrico producen 0,[illegible] de sulfato cálcico.

2.° 0,00865 de oxido potásico forman con 0,00737 de ácido sulfúrico 0,01602 de sulfato potásico.

3.° Total del ácido sulfúrico.		0,10853
Cantidad de este ácido combinado con		
El óxido cálcico.. . . .	0,09361	
El óxido potásico.. . . .	0,00737	0,09998
Diferencia.		0,00855

la cual unidase con 0,00646 de óxido sódico forma 0,01021 de sulfato sódico.

8. Todo el resto del sodio debe estar en estado de cloruro sódico:

Total del óxido sódico.	0,5583
Cantidad de este óxido combinado con el ácido sulfúrico. . . .	0,[illegible]
Diferencia.	0,53917

que corresponde á 0,40123 de sodio que uniéndose con 0,61040 de cloro producen 0,01163 de cloruro sódico.

ε, No cabe duda en que todo el bromo y todo el yodo están unidos con el magnesio y en que el resto de este metal se halla en estado de cloruro.

1.° 0,000447 de yodo unidos con 0,00044 de magnesio forman 0,000491 de yoduro magnésico.

2.° 0,000402 de bromo combinándose con 0,000065 de magnesio producen 0,000467 de bromuro magnésico.

3.° Hemos hallado que el total del magnesio existente en el agua hervida es 0,028855

de cuya cantidad hay combinados con el yodo. .	0,000044	
——————————con el bromo. .	0,000065	. 0,000109
Diferencia.		0,028746

que uniéndose con 0,080220 de cloro producen 0,108966 de cloruro magnésico.

c. Comprobacion.

I. La suma del óxido cálcico encontrado en el agua hervida y en el precipitado debe ser igual ó casi igual á la totalidad de este óxido encontrado en el agua.

Suma total del óxido cálcico.		0,10442
Combinado con el ácido carbónico. . .	0,03642	
——————————sulfúrico. . .	0,06472	 0,10114

II. La cantidad de cloro hallado directamente debe corresponder á la suma del encontrado en forma de cloruros sódico y magnésico.

El precipitado formado de cloruro, bromuro y yoduro argéntico pesa.		2,807100
del que hay que restar.	0,000828	
de yoduro argéntico correspondientes á 0,000491 de yoduro magnésico: y . . .	0,000958	 0,001786
de bromuro argéntico que corresponden á 0,000467 de bromuro magnésico. . .		
Diferencia.		2,805314
correspondientes á cloro.		0,69202
Pero segun δ hay.	0,61040	
combinados con el sodio: y segun ε . .	0,08022	 0,69062
combinados con el magnesio		

III. La suma total de las partes fijas halladas en el agua debe ser igual á la de sus diversos elementos. En este cálculo se debe comprender el hierro en estado de óxido férrico, porque en esta forma es como se halla en el residuo.

Total de partes fijas.	1,37780
En las dosificaciones especiales hemos hallado	
Carbonato cálcico.	0,06533
——————magnésico. . . .	0,00085
Sulfato cálcico.	0,15733
——————potásico. . . .	0,01602
——————sódico.	0,01521
Cloruro sódico.	0,01163
——————magnésico.	0,10896
Yoduro magnésico.	0,00049

Bromuro magnésico.	0,00047
Óxido férrico.	0,00066
Acido silícico.	0,00114
Total.	1,37809 1,37809

d. Exposicion.

Se hace la sencilla indicacion de la cantidad de las diversas partes constituyentes que hay en 100, 1000, ó 10000 partes de agua.

Es bueno colocar las sustancias contenidas en el agua en dos cuadros diferentes, á saber:

A. Partes fijas.

a. Existentes en forma ponderable.

b. Existentes en forma imponderable.

B. Partes volátiles.

Es práctica corriente indicar aparte del peso del ácido carbónico el de los demas gases en sus tensiones el volúmen que ocupan en centímetros cúbicos.

Como modelos de análisis y comprobacion del estado de las aguas salinas se pueden consultar: la análisis del agua de Giessen por M. Liebig, *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLII, 38; y la análisis del agua termal de Assmannshausen por Fresenius y Will, *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLVII, 198.

II. Análisis de las cenizas de las plantas.

§ 173.

Los rápidos progresos que de algunos años á esta parte ha hecho la química aplicada á la agricultura, han demostrado que cada especie de planta necesita para su desarrollo tomar del terreno determinados principios. Importa por lo tanto conocer la naturaleza de las sustancias absorvidas, ya por las plantas cultivadas, ya por las que perjudican á los sembrados: y para conseguirlo se ha procedido á la análisis de las cenizas que quedan despues de la combustion de las plantas enteras ó bien de algunas de sus partes, como, por ejemplo, las semillas.

Como los análisis hechas hasta el dia demuestran que las cenizas contienen un número limitado de bases y de ácidos, se pueden aplicar reglas generales á su análisis. Y si destinamos un capítulo especial á la de las cenizas es porque ofrece dificultades que le son enteramente peculiares.

Las sustancias que comunmente se encuentran en las cenizas de las plantas son:

Bases	Acidos ó cuerpos que hacen sus veces
Óxido potásico	Acido silícico
——sódico	——fosfórico
——cálcico	——sulfúrico
——magnésico	——carbónico
——férrico	Cloro
——manganoso	

Tambien suelen contener en ocasiones flúor, yodo, bromo y aun alguna vez óxido cúprico.

La gran diferencia que existe entre todas estas partes constituyentes dificulta no poco la adopcion de un método analítico de las cenizas, que á la brevedad reuna la especialidad de descubrir todas las sustancias que se hallan en ellas, aun cuando alguna esté en cortísima cantidad.

Vamos pues, á tratar 1.° de la preparacion de las cenizas destinadas á la aná-

lisis: 2.° de la dosificacion de la masa total de las cenizas: 3.° de su análisis: 4.° de la esposicion de los resultados.

1. Preparacion de las cenizas.

§ 174.

Para que se puedan analizar las cenizas de una planta es necesario que esta no contenga ninguna sustancia estraña antes de su combustion; y ademas que en su ceniza no haya si es posible la menor cantidad de materia orgánica sin quemar.

La primera de estas dos condiciones se podrá llenar escojiendo y limpiando esmeradamente las plantas ó las partes de ellas, cuyas cenizas se desean analizar: teniendo cuidado de no lavarlas nunca, porque la locion podria privarlas de parte de sus sales solubles.

Y en cuanto á la segunda deberemos tener muy en cuenta la naturaleza de la planta ó parte de ella que se trata de quemar.

Si queremos reducir á cenizas los leños, las cañas y otras materias de igual naturaleza, hay que desecarlas primero perfectamente y quemarlas despues sobre una plancha ú hornillo de hierro que estén bien limpios.

Las semillas secas se reducen á cenizas en un crisol de Hesse que se coloca un poco inclinado entre las ascuas. Algunas veces se obtienen blancas con la mayor facilidad, pero otras es preciso calcinarlas por espacio de muchos dias hasta que todo el carbono ó su mayor parte se haya oxidado. En calcinaciones de semejante naturaleza jamás se debe aplicar una temperatura muy fuerte, porque hay peligro entonces de que se aglomeren y se fundan las cenizas envolviendo en su interior partículas de carbon é impidiendo su combustion. Cuando no se menea absolutamente la sustancia contenida en el crisol, queda una ceniza voluminosa y porosa que permite fácil acceso al aire, por cuya razon es mucho mas blanca que las que se preparan por cualquier otro medio.

Las raices jugosas y los frutos deben cortarse en rajas delgadas, desecarlas perfectamente sobre vidrios, y calcinarlas despues en crisoles de Hesse del modo que arriba hemos dicho.

Sea cualquiera el método con que se hayan preparado las cenizas es indispensable calcinarlas ademas al rojo débil y sin dejar de menearlas en una cápsula de platino de fondo plano: cuya operacion se hace á la lámpara de alcool. La ceniza todavía caliente se reduce á polvo lo mas sutil que sea posible mezclándolo todo bien y reponiéndole inmediatamente en frascos de vidrio, que se tapan herméticamente.

2. Dosificacion del peso total de las cenizas.

§ 175.

Cuando se quiere saber cuanta ceniza contiene una sustancia vegetal se deseca en baño acuoso, ó bien, si contiene materias volátiles debajo de una campana sobre ácido sulfúrico (§ 14) y sin calentarla hasta que deje de perder de peso.

La cantidad de materia que haya de quemarse deberá proporcionarse con arreglo á las partes inorgánicas fijas que contenga. Basta emplear 2 ó 3 gramos de aquellas sustancias que como las yerbas y semillas déjan muchas cenizas. De los leños deberá ponerse diez ó doce veces dicha cantidad, porque por lo general no contienen mas que 0,2 por 100 de cenizas. Las materias que deban quemarse se introducen en un crisol de platino de paredes delgadas, en el cual se calientan primero suavemente teniéndole tapado, y despues mas fuertemente destapándole

y pesándole tenerlo y con la tapadera delante de su boca como se ha demostrado en la fig. 26, § 32.

Dosificando á este modo la cantidad de cenizas contenida en las plantas inevitablemente se incurre en un error que impide que las diversas dosificaciones den resultados idénticos. Este error depende del grado de fuego á que se espongan las cenizas: si se calientan muy fuertemente antes de que se haya quemado todo el carbon que contienen, se reduce á él cualquier cantidad variable de carbonato cálcico, ó bien se transforma en sulfuros una porcion mayor ó menor de sulfatos, etc. Además cuando se calientan fuertemente carbonato ó cloruro sódicos, con ácido silícico y con vapor de agua, se descomponen. Por donde se ve que del grado de calor y de la duracion de la calcinacion y de la presencia de los carbonatos alcalinos dependen la fusion con que el ácido fosfórico se halla en las cenizas, la combustion total del carbon, etc.

Como no siempre es igual la cantidad de cenizas contenidas en cada especie de plantas y varía sensiblemente de un individuo á otro, podemos contentarnos con los resultados obtenidos por el procedimiento que acabamos de indicar, aunque tenemos el medio de evitar algunos ligeros de error de los que obsrv. Así por ejemplo, se puede obtener la combustion total de las sustancias orgánicas de las plantas, cuyas cenizas no hacen efervescencia con los ácidos, mezclándolas con ácido nítrico. El mismo se hace respecto de las cenizas que contienen carbonatos y sulfuros, mezclándolas con ácido nítrico y calentando la mezcla fuertemente por bastante tiempo. De este modo se transforma en ácido sulfúrico todo el azufre. Así tambien se como se puede reemplazar el ácido carbónico que se haya desprendido, humedeciendo con una solucion de carbonato amónico las cenizas que se secan y se calcinan despues ligeramente, etc.

3. Análisis de las cenizas.

§ 176.

Las cenizas se pueden dividir en tres clases diferentes, relativamente á la mayor ó menor cantidad de algunas de sus partes constituyentes.

a. Cenizas que contienen una gran proporcion de carbonatos alcalinos y de carbonatos alcalinos térreos alcalinos, generalmente procedentes de la incineracion de los leños, yerbas, etc.

b. Cenizas que contienen una gran proporcion de fosfatos de álcalis y de las tierras alcalinas. En este caso se hallan la mayor parte de las cenizas de las semillas.

c. Cenizas que encierran una gran proporcion de ácido silícico, como v. g. las cenizas de los tallos de las gramíneas, de las equisetáceas, etc.

No se crea por esto, que entre estas tres divisiones hay una línea de demarcacion bien clara; tan lejos de ser así, pasan insensiblemente de una á otra: sin embargo es necesario establecer esta clasificacion entre las diversas especies de cenizas, porque su análisis debe modificarse segun que pertenezcan de una manera mas pronunciada á una ó otra de dichas divisiones.

a. Análisis cualitativa.

Como todas las sustancias que comunmente se hallan en las cenizas de los vegetales nos son ya conocidas, sería inútil emprender respecto de cada una de ellas una análisis cualitativa completa.

Por consiguiente solo haré algunas cuantas ensayos, para asegu-

rarse de la existencia ó falta de algunas partes constituyentes menos comunes como tambien para saber en que seccion de las tres dichas deberemos colocar las cenizas en cuestion. Hé aquí cuales son estos ensayos.

1. Se averigua primero si la ceniza se disuelve enteramente calentándola con clórido hídrico.

Cuando una ceniza hace efervescencia al rociarla con un ácido, se puede asegurar que se disolverá enteramente en el clórido hídrico.

Generalmente hablando, solo las cenizas muy abundantes en ácido silícico, como las de las cañas de las gramíneas ú otras de igual naturaleza, son insolubles en el ácido clorídrico.

2. Cuando despues de separar el ácido silícico de la solucion clorídrica de una ceniza, se añade un esceso de acetato potásico, ó cuando despues de neutralizarlo con el amoniaco se le echa ácido acético, se separa casi siempre un precipitado blanco amarillento y gelatinoso formado de fosfato férrico. *En este caso es preciso saber; si ademas del acido fosfórico, contenido en este precipitado, hay tambien cierta porcion de él en la ceniza.*

Para decidir este punto, se filtra para retener el fosfato formado, y en el líquido filtrado se echa un esceso de amoniaco. Si no se produce precipitado, ó si produciéndose es rojo y formado por consiguiente de óxido férrico, podemos estar seguros de que la ceniza no contiene ácido fosfórico. En caso de que el amoniaco produzca un precipitado blanco, que está formado de fosfato cálcico ó de fosfato magnésico amónico: es señal de que la ceniza contiene ácido fosfórico y que el óxido férrico que encerraba no bastaba para absorverle totalmente. Las cenizas de esta naturaleza pertenecen á la segunda seccion.

3. Se procura descubrir el manganeso, mezclando parte de la ceniza con sosa y calentándolo todo sobre una lámina de platino á la llama esterior del soplete del modo que hemos indicado en la introduccion de la análisis cualitativa.

4. Cuando se pueda suponer que en una ceniza hay yodo, bromo ó fluor, se procede á descubrir estas sustancias por los métodos que hemos indicado igualmente en la introduccion de la análisis cualitativa.

b. Análisis cuantitativa.

I. Cenizas que contienen un esceso de carbonatos de álcalis ó de alcalis terreos y en los que todo el acido fosfórico esta unido con el óxido férrico.

§ 177.

Para dosificar todas las partes constituyentes de una ceniza se la divide en tres porciones, que llamaremos A, B y C.

En C, dosificaremos el ácido carbónico.

En B, el cloro.

En A, todas las demas sustancias.

A.

1. *Dosificacion del acido silícico, del carbon y de la arena.*

Se echa clórido hídrico concentrado sobre cuatro ó cinco gramos de ceniza dentro de un balon, cuyo cuello se mantiene inclinado para que el ácido carbónico que se desprenda no pueda arrastrar consigo el menor indicio del líquido. Se calienta en seguida suavemente hasta que todo se haya disuelto á escepcion de la pequeña cantidad de carbon y de arena que contienen casi todas las cenizas. Se evapora esta solucion con cuidado en una cápsula de porcelana, en baño acuoso y hasta sequedad, y el residuo de la evaporacion se calienta fuertemente como se hace

siempre que se quiere separar la sílice (§ 106, 2, *a*.) Cuando la ceniza no produce una fuerte efervescencia con los ácidos se la puede poner directamente en la cápsula de porcelana, y echar en ella el clórido hídrico, teniendo la precaucion de taparla con un vidrio.

Luego que el residuo de la evaporacion se ha enfriado, se le humedece con clórido hídrico concentrado, en cuyo contacto se deja por una media hora y despues se le añade suficiente cantidad de agua con la que se calienta casi hasta la ebullicion. Entonces se echa el líquido ácido sobre un filtro de papel fuerte, pesado de antemano y desecado á 100.°

En el filtro queda el ácido silícico juntamente con el carbon y la arena si los había en la ceniza. Se lavan con cuidado estas sustancias y se secan: despues de lo cual se pesan en una cápsula de platino tomando cuidado de no estropear el filtro, lo que se evita cuando está bien seco, porque el polvo que contiene no se pega á él. Se hierve esto por una media hora con potasa cáustica diluida y que no contenga el menor rastro de ácido silícico. Operando de este modo se disuelve ántes el ácido silícico sin atacar á la arena ni al carbon con quienes pudiera estar mezclado. Se echa este líquido sobre el mismo filtro que ha servido antes, se lava bien lo que queda en él y se seca con cuidado á la temperatura de 100° C. hasta que no varíe su peso: restando entonces de este el del filtro, la diferencia nos dará el del carbon y la arena.

El ácido silícico le encontraremos saturando de clórido hídrico el líquido y tratándole segun el § 106, II, *a*.

2. *Investigacion de los demas principios de las cenizas escepto el cloro y el ácido carbónico.*

Separados el ácido silícico, el carbon y la arena, se reune con cuidado el líquido con las aguas de lavado, se mezclan bien, y se parten en tres ó cuatro porciones iguales, para que si se desgracia una determinacion se pueda volver á hacer de nuevo. Para dividir exactamente esta solucion correspondiente á un peso dado de cenizas en las tres ó cuatro porciones iguales, se echa toda ella en un vaso graduado del que se pueden ir sacando las partes que se quieran, que si no son absolutamente iguales, á lo menos lleguen á ser bastante exacto. Indicaremos dichas porciones con las letras *a*, *b* y *c*.

En *a* dosificaremos el fosfato férrico, el ácido férrico libre, si le hubiere, las tierras alcalinas y el ácido manganico que pueda haber.

En *b* los álcalis.

En *c* el ácido sulfúrico.

a. **Dosificacion del fosfato férrico, etc. y de las tierras alcalinas.**

Se echa en el líquido suficiente cantidad de amoniaco para que el precipitado que se produce deje de redisolverse completamente mediante la agitacion: se añade en seguida acetato sódico y bastante ácido acético para que el líquido adquiera una fuerte acidez. La naturaleza del precipitado nos indicará si contiene ó no todavía fosfato cálcico. Si le tuviese, es prueba de que no se ha echado todo el ácido acético necesario.

El precipitado blanco amarillento formado, que se separa fácilmente calentando ligeramente el líquido, es fosfato férrico, $3PO_5 . 2Fe_2O_3 . 3HO + 10\,Aq$, el cual se recoge en un filtro en el que se lava con agua caliente, y luego se calcina y se pesa. Despues de calcinado el fosfato férrico (§ 67, 4, *c*), está formado de $3PO_5, 2Fe_2O_3$, bajo cuyo estado se le aplica al cálculo de la análisis.

El líquido filtrado se sobresatura de amoniaco y en él se dosifican los óxidos magnésico y cálcico segun el § 117, 6, *a*.

Si la adicion del amoniaco produjese en el líquido un precipitado de hidrato de óxido férrico, se deberá recojer primero por filtracion y dosificarle. En caso de que contenga una cantidad apreciable de óxido mangánico, ya esté solo ó acompañado del hierro, se debe precipitar por el sulfidrato amónico el líquido sobresaturado de amoniaco y filtrarle antes de proceder á la dosificacion de las tierras alcalinas.

Cuando el precipitado no contenga mas que sulfuro manganoso puro, se le trata segun el § 81, 1. c; y si contiene hierro, segun el § 124, 1.

b. Dosificacion de los álcalis.

Se echa en la porcion *b* agua de barita hasta que esté alcalina, se calienta y se filtra. De este modo habremos separado todo el ácido sulfúrico, el fosfórico, el óxido férrico y el magnésico. Se lava el precipitado hasta que el agua que filtra no se enturbie por el nitrato argéntico: despues se precipita el esceso de barita empleado por medio del carbonato amónico adicionado con amoniaco cáustico: se deja sedimentar, se filtra y se evapora la solucion hasta sequedad en una cápsula de platino. Se calcina á fuego rojo este residuo y se pesa: en él estarán los álcalis en forma de cloruros. El óxido sódico se separa del potásico segun el § 115, 1, *a*.

c Dosificacion del ácido sulfúrico.

Se precipita la porcion c con cloruro barítico, y el precipitado se dosifica segun el § 100.

B.

Dosificacion del cloro.

Se pesa otra nueva porcion de ceniza, es decir, de 1 á 2 gramos, y se apuran sus partes solubles con agua caliente acidulada con algunas gotas de ácido nítrico: esta solucion se precipita por el nitrato argéntico, y el precipitado se dosifica segun el § 107, I, *a*.

C.

Dosificacion del ácido carbónico.

Se trata segun el § 105, II, *b* una tercera porcion de cenizas que debe ser tanto mayor cuanto menos ácido carbónico contenga.

II. Cenizas solubles en el clórido hídrico y que contienen ácido fosfórico ademas del que está unido con el óxido férrico.

§ 178.

Debemos conducir este análisis absolutamente lo mismo que hemos dicho en I, § 177: no diferenciándose el tratamiento mas que respecto de los números siguientes.

1. Respecto de A, 2, *a*.

Despues de separar del líquido el fosfato férrico, se precipita por el oxalato amónico el óxido cálcico en la solucion acidulada con el ácido acético (§ 76, 2, *b*, β.) Separado el oxalato cálcico, se precipita en el líquido el óxido magnésico por el fosfato sódico-amónico.

Cuando en el líquido hay una cantidad de óxido mangánico bastante considerable para dosificarse, se echa en la solucion, despues de separado el fosfato férrico y cargada de acetato potásico, la suficiente cantidad de cloruro férrico para

que el acetato férrico que se produzca la tiña de un hermoso color rojo. Se la hierve por bastante tiempo y se filtra en caliente. Operando de este modo se precipita todo el ácido fosfórico, quedando en disolucion en forma de cloruros los óxidos manganeso, cálcico y magnésico: los cuales se ciñen segun el § 122, *a*.

Cuando el precipitado de sulfuro manganoso contiene hierro, como generalmente sucede, se debe separar de él el manganeso segun el § 124, *b*.

2. Respecto de A, 2, *c*.

En este líquido no solo se debe dosificar el ácido sulfúrico, sino tambien todo el fosfórico. Despues de separar del líquido el sulfato bárítico formado, se concentra, se neutraliza con amoniaco, se le añade un exceso de acetato sódico, despues cloruro férrico, y se continúa la operacion segun el § 191, II, 4, *a*.

III. Cenizas insolubles en el clórido hídrico.

§ 179.

El ácido carbónico no existe comunmente en las cenizas de esta naturaleza: cuando se le encuentre se dosifica segun I, § 177. Lo mismo decimos del cloro.

Para dosificar las demas partes constituyentes de las cenizas hay que distinguir aquellas que son solubles de las insolubles por el clórido hídrico. Por esta circunstancia es preciso dosificar los análisis en una porcion especial de las cenizas. Veamos la marcha analítica que se debe seguir.

a. Dosificacion del ácido silícico, del ácido fosfórico, de las tierras alcalinas, etc.

Se evaporan hasta sequedad en una cápsula de platino ó de porcelana 5 gramos de cenizas con una disolucion de ácido potásico ó sódico puros. La esperiencia ha demostrado que de este modo se descomponen perfectamente todos los silicatos existentes en las cenizas sin atacar la arena que está mezclada con ellas: sin embargo no es necesario calentar muy fuertemente la mezcla para que se funda. Se echa entonces sobre el residuo clórido hídrico muy diluido, con el que se evapora de nuevo hasta sequedad y despues se separa el producto tambien con clórido hídrico, y se trata segun I, A, 1, § 177 el residuo insoluble que está formado de ácido silícico, carbon y arena; y la solucion segun I, A, 2. Es claro que no se pueden dosificar los álcalis en este líquido por la razon que hemos indicado antes.

b Dosificacion de los álcalis.

Se funde en un crisol de platino *b* de plata otra porcion de cenizas (como 5 gramos poco mas ó menos) con 4 tantos de hidrato bárítico fundido (§ 20, *b*, *β*.) El residuo se trata por el clórido hídrico con el que se evapora hasta sequedad y despues se separa tambien con clórido hídrico, y se filtra para separar el ácido silícico. El líquido filtrado se trata segun I, A, 2, *b*, § 177.

8. Esposicion de los resultados.

§ 180.

Con muy ligeras escepciones, se puede decir que solo en los tiempos modernos se han hecho análisis de las cenizas vegetales con objeto de ilustrar diversos puntos interesantes para la fisiología vegetal y la agricultura. He aquí los principales cuestiones que se han tratado de resolver, analizando las cenizas.

1. Las plantas tienen absolutamente necesidad de ciertos principios del terreno y en cierta proporcion? y siendo así, ¿cuáles son estos?

2. No podrán ser reemplazados algunos de estos principios por otros?

3. Tiene cada especie de planta una capacidad de saturacion bien determinada,

es decir, contiene en las bases de sus cenizas una cantidad invariable de oxígeno?

Es claro que para resolver definitivamente estas cuestiones se necesitaran una multitud de análisis, y gran número de analizadores.

Para poder comparar con facilidad entre sí todas las análisis de las cenizas se deben representar siempre los resultados de la misma manera.

Como esta análisis no nos dice con certeza de qué modo estaban unidos entre sí las bases y los ácidos en las plantas; y como por otra parte, segun hemos dicho arriba, la composicion de las cenizas varía segun que se calienten mas ó menos; conviene esponer aisladamente y en centésimas partes la cantidad hallada de cada uno de los ácidos y de las bases. Solo debemos esceptuar de esta regla el cloro, que siempre se le representa en forma de cloruro sódico ó potásico cuando el agua no contiene bastante sodio para saturarle todo. En este caso se transforma en óxido el peso del metal alcalino que está combinado con el cloro y se le resta del total del óxido del metal alcalino hallado en el agua. Si no operasemos de esta manera resultaria en cada análisis un esceso de peso respecto de los álcalis, en razon de que el cloruro sódico existente en las cenizas se dosificaria no en estado de cloro y de sodio, sino en el de cloro y óxido sódico.

En la análisis calculada se representa el manganeso en forma de óxido manganoso-mangánico, porque en este estado existe en las cenizas.

Como modelo de análisis de este género de cenizas, ponemos aquí la que ha hecho M. Souchay de las cenizas de semilla de haya:

Óxido potásico.	18,13
———sódico.	7,55
———cálcico.	19,47
———magnésico.	9,25
———férrico.	2,12
———manganoso-mangánico.	2,47
Ácido fosfórico.	16,53
———sulfúrico.	1,75
———silícico.	1,49
———carbónico.	9,11
Cloruro sódico.	0,69
Carbon y arena.	9,39
	97,95

Es claro que la esposicion de esta análisis es defectuosa, en cuanto que no se puede comparar fácilmente con otras análogas, porque contiene cerca de 20 por 100 de sustancias que como el ácido carbónico, el carbon y la arena no pertenecen á la ceniza por sí, pues se le hubiera podido privar de ellas limpiando con cuidado la sustancia orgánica antes de quemarla, ó bien calcinando mejor y mas fuertemente la ceniza.

Para poder comparar fácilmente entre sí las análisis de las cenizas, es necesario desembarazarlas primero por el cálculo de estos elementos accidentales, lo cual se consigue rebajando de la análisis el ácido carbónico, el carbon y la arena; y calculando en centésimas las demas partes constitutivas. Corrijiendo de este modo la análisis que hemos espuesto arriba, viene á convertirse en:

Óxido potásico.	22,82
———sódico.	9,50
———cálcico.	24,50

———magnésico.	11,64
———férrico.	2,67
———manganoso-mangánico.	3,11
Ácido fosfórico.	20,81
———sulfúrico.	2,20
———silícico.	1,88
Cloruro sódico.	0,87
	100,00

Para responder á cuanto puede exigirse en una análisis de cenizas se debe esponer de los dos modos que acabamos de citar: es decir, en bruto y corregida.

Tambien se puede calcular el exigeno contenido en cada una de las bases y representar la suma, dato que puede ser útil en alguna ocasion.

§ 181.

Debo empezar este artículo manifestando al profesor M. Otto mi reconocimiento por la escelente memoria que acaba de publicar sobre la análisis de las tierras en el *Estudio de las tierras* por Sprengel, memoria que me ha sido sumamente útil.

Si es cierto, como todo indica á creerlo, que para crecer y llegar á colmo cada especie de planta necesita ciertas sustancias inorgánicas que saca del terreno donde se cria, no puede ponerse en duda que la análisis de las tierras será de grande utilidad si ayudándole á conocer la clase de terreno en que debe colocarse cada especie de vegetales, ó el abono que ha de emplear para que pueda darse bien en el tal ó cual planta.

Como las raices solo absorven materias solubles, es claro que para que las plantas prosperen en un terreno determinado no basta que este contenga las partes constitutivas que le son indispensables, sino que además deben estar en el de tal manera que puedan asimilarse ayudando la absorcion por las raices.

Para que de la análisis de un terreno se pueda deducir su utilidad para el desarrollo de una planta dada, se deberán tomar en cuenta sus elementos sino tambien la forma bajo la que se hallan en él.

Consideradas bajo este punto de vista, se pueden colocar las sustancias inorgánicas que se hallan en un terreno en tres divisiones, á saber:

1. Sustancias solubles en agua.
2. Sustancias insolubles en el agua y solubles en los ácidos débiles ó diluidos.
3. Sustancias insolubles en el agua y en los ácidos diluidos.

Las plantas absorven con el agua las sustancias del núm. 1: pueden absorver tambien las del núm. 2, aunque mas difícilmente, porque es necesario que su accion sea secundada por la del ácido carbónico, ó cualquier otro ácido producido, como el ácido húmico, por la descomposicion de las sustancias orgánicas. Las plantas solo podrán utilizar las sustancias insolubles en el núm. 3, despues de haber estado sometidas á la intemperie atmosférica por mucho tiempo para que se hayan modificado notablemente sus propiedades primitivas.

Por consiguiente se puede admitir que las materias solubles representan la nutricion actual de las plantas: que las que no se disuelven sino en los ácidos pueden alimentarlas por mas tiempo: y por último que las insolubles en los ácidos están destinadas para servir mas adelante de alimento á los vegetales.

Además de las materias inorgánicas que se hallan en las tierras, se encuentran

tambien en la mayor parte de ellas sustancias orgánicas procedentes de la descomposicion lenta de productos vegetales ó animales. Estos restos de sustancias orgánicas ejercen tal influencia en la fertilidad de las tierras que es sumamente importante conocer su naturaleza y su cantidad.

Acabamos de ver el objeto que nos proponemos en el análisis de los terrenos. Tratemos ahora de averiguar de qué modo podemos conseguir con mas rapidez este objeto. Hablaremos primero de la análisis cualitativa, despues de la cuantitativa y por último del modo de esponer los resultados de la análisis. La corta estension de este tratado analítico no nos permite detallar todas las propiedades físicas, ni tampoco los caractéres mineralógicos de los terrenos.

1. Análisis cualitativa de las tierras.

§ 182.

Al considerar el orígen de los terrenos se comprende que pueden hallarse en ellos todos ó gran parte por lo menos de los elementos conocidos: sin embargo, por lo general, no se encuentra mas que un número muy limitado, que podemos dividir en dos grandes secciones, á saber:

Materias inorgánicas.

Cloro, ácido sulfúrico, fosfórico, silícico, carbónico y algunas veces nítrico. Oxidos potásico, sódico, cálcico, magnésico, alumínico, mangánico, férrico y amónico.

Materias orgánicas.

Despojos vegetales, ácido húmico, humus, sustancias cerosas y resinosas.

La análisis cualitativa debe indicar á la vez la naturaleza de las partes constituyentes de la tierra y la forma bajo la que se hallan en ella: y especificar ademas aquellos principios de los dichos que se hallan en cantidad bastante considerable para poderse pesar. Este género de análisis es indispensable que sea fácil de ejecutar y rápido.

Para que la análisis dé resultados bien exactos hay que tomar diversas precauciones. El ejemplar que se analice debe tomarse de distintos puntos del campo, etc.: despues se pulveriza lo mas finamente que sea posible y se estiende el polvo sobre un papel en el que se le deja secar teniendo cuidado de que no se ensucie. Luego que está bien seco se mezclan con cuidado todas sus partes constitutivas y se guarda en vasijas perfectamente tapadas.

En todo lo que mas adelante diremos se supone que la tierra se ha de analizar cuantitativa y cualitativamente, lo que nos obliga á tomar suficiente cantidad de materia para ambas análisis. Es claro que cuando solo se quiere analizar cualitativamente un terreno no hay necesidad de tomar tanta, ni de pesarla.

a. Análisis de las partes constitutivas del terreno solubles en agua.

Se toman 1200 gr. de tierra en polvo sutil, bien seca y perfectamente mezclada, se pone en una cápsula de porcelana y se le añade suficiente cantidad de agua con la que se calienta por espacio de una hora á una temperatura próxima á la de la ebulicion revolviéndola sin cesar. Se echa sobre un filtro mojado teniendo cuidado de echar primero las partes insolubles mas gruesas de la mezcla y despues las mas lijeras que están suspendidas en el agua: si se hiciese á la inversa habria el peligro de obstruir el filtro: se lava con agua caliente lo que queda insoluble hasta que el agua que escurre de él no deje sino un lijerísimo residuo

cuando se evapora sobre una hoja de platino. Esta lejion es bastante pesada si la tierra contiene mucho sulfato cálcico.

Se mezclan con cuidado el líquido filtrado y las aguas de lejion y despues se pesan juntos. Como este líquido contiene todas las partes solubles de la tierra empleada se pueden pesar diferentes porciones de él para hacer con cada una un ensayo aislado, del que por medio del cálculo se podrán sacar con facilidad los datos relativamente á toda la masa.

α. Se acidifica parte del líquido con ácido nítrico y se divide en dos porciones, en una de las cuales se descubre el ácido *sulfúrico* con el cloruro barítico y en la otra el *clórido hídrico* por medio del nitrato argéntico.

β. Se acidifica con clórido hídrico una gran cantidad (casi un sesto) de la solucion total y se evapora hasta consistencia tórica, procurando descubrir en ella el *amoniaco* por medio del hidrato sódico. En el resto del líquido se echa ácido nítrico con el que se evapora hasta sequedad y se calcina en seguida al rojo débil hasta que las sustancias orgánicas que pueden hallarse en él se hayan quemado. Se calienta el residuo con ácido hídrico, el cual descubre el *ácido silícico* si deja algo por disolver. Es bueno asegurarse de la presencia ó falta de este ácido sometiéndolo al tratamiento del carbonato sódico en la *asthma enchiridion*.

El líquido separado del ácido silícico se divide en dos partes, sobre una de las cuales se echa amoniaco. El precipitado que este produce puede estar formado de hidratos alumínico ó férrico, los cuales se separan por medio del óxido potásico. La *alúmina* se reconoce echando primero amoniaco en la solucion potásica, y el *óxido férrico* con el cianoferrito potásico.

Para saber si el hierro existe en la tierra puesto á descubierto, se echa en la solucion, despues de concentrarla si es necesario, cianoferrito y despues cianoférrito potásico.

En el líquido separado del *precipitado* de los óxidos *férrico* y *alumínico* se procura buscar el manganeso por medio del sulfhidrato amónico.

Si se forma un precipitado de sulfuro amagnesio, se echa en el líquido oxalato amónico para descubrir el *óxido calcico*.

Se filtra de nuevo con objeto de aislar el óxido cálcico y en la solucion se echa fosfato sódico para buscar el *óxido magnésico*.

Tomando entonces la segunda mitad de la solucion separada del ácido silícico se evapora hasta sequedad, se calcina al rojo débil y se trata despues por el agua. Se echa en esta solucion agua de barita en esceso y se la calienta; se filtra y se precipita despues el esceso de barita, cosa tambien la sal que pueda tener, por el carbonato amónico. Se filtra la solucion, se evapora hasta sequedad y el residuo se calcina á fuego rojo para descubrir despues en él el *óxido potásico* por medio del ácido tartárico ó el cloruro platínico; y el *sódico* por el color que comunica á la llama del soplete.

γ. Se concentra otra sesta parte de la solucion total y se divide en 4 porciones. La primera se ensaya con papel de curcuma; si este toma color pardo y echando clórido hídrico en el líquido se desprenden burbujas de gas, que ennegrecen por las que se reconoce la existencia del *ácido carbónico* combinado con un álcali. En la segunda porcion se descubre el *ácido nítrico* por medio del ácido sulfúrico y el fosfato férrico. Se acidifica la tercera porcion con ácido nítrico y se procura descubrir en ella la presencia del *ácido fosfórico* echando un poco de cloruro férrico y un poco mayor de acetato sódico. Despues de evaporar hasta sequedad la cuarta porcion, se buscan en su residuo las *sustancias orgánicas*, tales por ejemplo,

como el ácido húmico, calcinándole ligeramente. Si este residuo se ennegrece sin desprender olor de pelo quemado, es señal de que no está azoado; y si por el contrario, será indicio de que lo está. En este caso los vapores que se desprenden durante la calcinacion vuelven pardo el papel de cúrcuma humedecido. El resto de la solucion total se conserva en una botella tapada herméticamente anotando en ella encima: *solucion* núm. I: y se destina á hacer la análisis cuantitativa.

b. **Analisis de las partes constitutivas del terreno insolubles en el agua y que se disuelven en el clórido hídrico debil.**

Se seca sobre el filtro la parte insoluble de la tierra, de la que se han separado anteriormente todas las partes solubles en agua, y se desprende del filtro. Se la echa en un mortero y se tritura con el mayor cuidado hasta que resulte una mezcla bien homogénea. Se pesa con exactitud 1/60 de esta mezcla y se echa en un balon añadiéndole agua hasta que se haya transformado completamente en una papilla clara. Cuando este residuo contiene sustancias orgánicas es menester antes de introducir este sesenta avo en el balon calcinarle primero al rojo débil hasta que hayan desaparecido por combustion todas las materias orgánicas. Se calienta y se echa sobre la mezcla clórido hídrico hasta que haya un lijero esceso de él. Cuando el ácido produce una gran efervescencia se debe añadir en pequeñas porciones para que la masa no se salga de la vasija por efecto de la intumescencia que se produce. Se continúa calentándole á una temperatura próxima á la ebulicion por espacio de 1 ó 2 horas, teniendo cuidado de agitar con frecuencia el balon y se filtra con las mismas precauciones que se han indicado al hablar de la preparacion de la solucion acuosa. Despues se lava el residuo hasta que el agua que escurre del filtro no presente el menor indicio de acidez.

El líquido filtrado se mezcla con las aguas de locion y se pesa todo, que por consiguiente corresponderá á 20 gr. de tierra.

α. Se toma un poco de este líquido y se trata con el cloruro barítico para descubrir el *ácido sulfúrico*.

β. En otra porcion se busca el *óxido ferroso* por medio del cianoferrato potásico.

γ. En la tercera se halla el *óxido férrico* con el cianoferrito potásico.

δ. Otra porcion mayor que las anteriores (1/10 del total) se evapora hasta sequedad despues de añadirle ácido nítrico. Sobre el residuo se echa clórido hídrico concentrado, el cual nos da á conocer el *ácido silícico* si queda un residuo blanco insoluble.

ε. Se filtra el líquido obtenido en *δ* para separar de él el ácido silícico que se puede haber sedimentado, y se divide en dos porciones *aa* y *bb*, que representan *aa* los 2/3 y *bb* 1/3 del total.

aa. Se echa en esta solucion suficiente cantidad de amoniaco para que el precipitado que produce no se redisuelva mediante la agitacion y se añade un poco de ácido acético y un gran esceso de acetato sódico. En caso de que el líquido no contenga hierro se debe echar en él cloruro férrico hasta que adquiera un hermoso color rojo. Se hierve despues por algun tiempo y se filtra en caliente. El precipitado contiene siempre todo el ácido fosfórico que existe en la solucion. Despues de lavarle con agua caliente, se le pone juntamente con el filtro en una cápsula de porcelana en la que se disuelve con una corta porcion de ácido clorídrico. Se diluye la solucion y se añade un esceso de amoniaco, y despues sulfidrato amónico tambien en esceso.

Se filtra para separar el sulfuro ferroso, el cual se lava con agua adicionada

con sulfidrato amónico. Se concentra el líquido filtrado, se le añade una corta porcion de sulfato magnésico y despues se revuelve fuertemente: si se forma un precipitado cristalino, es señal de la presencia del *ácido fosfórico*.

En el líquido que se ha separado del precipitado formado á consecuencia de su ebullicion con el acetato sódico, se echa oxalato amónico para descubrir el *óxido cálcico*. Se filtra y se añade al líquido claro fosfato sódico para investigar el *óxido magnésico*.

bb. Se evapora casi hasta sequedad esta porcion del líquido y el residuo se diluye con agua. Se echa en la solucion un exceso de agua de barita con lo que se descubre la presencia de los *ácidos potásico y sílico* del mismo modo que en la solucion acuosa. En el precipitado formado, por el agua de barita se descubre el *manganeso* por medio del soplete y de la sosa; y la *alúmina* hirviendo el precipitado con óxido potásico y añadiendo á la solucion cloruro amónico.

El resto de la solucion ácida, que con esta diferencia podrá ser la mitad de su masa total primitiva, se echa en un frasco bien tapado y se le marca poniendo: *solucion* II: la cual nos sirve para hacer su análisis cuantitativa.

c. Análisis de las partes constitutivas del terreno insolubles en agua y en los ácidos diluidos

La parte de tierra que no se disuelve en el agua y en el ácido hídrico está constituida esencialmente por arcilla, despojos de rocas y de sustancias compuestas semejantes. Basta en muchos casos separar, decantando el agua en que se hallan en suspension, las partes mas sutiles de la tierra de las mas gruesas, para que por medio del microscopio se pueda reconocer la naturaleza de estas últimas. Si se quiere averiguar exactamente su composicion es necesario descomponerlas.

Muchas veces se consigue este objeto calentando esta parte de tierra con ácido sulfúrico concentrado; mientras que otras es indispensable fundirla con algun álcali del modo que vamos á indicar.

Se lavará perfectamente el residuo bien lavado obtenido en *b*: se despega del filtro y se le pulveriza lo mas sutilmente que sea posible en un mortero de ágata: se pone este polvo en una cápsula de vidrio, de porcelana y mejor aun de platino, y se le añade de 6 á 10 veces su peso de ácido sulfúrico concentrado y puro, con el que se hierve bajo una chimenea que tire bien hasta que todo el ácido sulfúrico haya desaparecido y el residuo esté casi seco. Se calienta este residuo con clorido hídrico, despues se lanza en agua y se calienta segunda vez filtrándolo en seguida y lavando con cuidado lo que queda en el filtro.

En una mitad del líquido se procura buscar los óxidos de hierro, manganeso alúmina, cálcio, magnesio, potasa, sosa y el ácido fosfórico, como en *b*, con la sola diferencia de que aquí no tenemos que buscar el ácido silícico. La segunda mitad de esta solucion ácida se conserva para analizarla cuantitativamente echándola en una redoma que tape herméticamente y sobre la que se escribe: *solucion* III.

Se seca en el mismo filtro en que está el residuo insoluble en el clórido hídrico formado de ácido silícico sólo ó mezclado con parte del mineral no descompuesto. Despues se desprende del filtro y se hierve con una solucion diluida de potasa cáustica ó bien con carbónato sódico. Si se disuelve enteramente, no estaba formado mas que de ácido silícico; en caso contrario es prueba de que el mineral no se habia descompuesto enteramente.

Para conocer las partes constitutivas de esta porcion del terreno se filtra la solucion antedicha; se lava bien el residuo; y todo el líquido filtrado se conserva con la etiqueta, *solucion* IV, para dosificar en él el ácido silícico.

En cuanto al residuo, despues de seco, se pesa y se divide en dos porciones iguales *aa* y *bb*: la primera de las cuales se desagrega por medio del carbonato sódico, y la segunda, *bb*, con el hidrato barítico segun el § 20 α, β.

Despues de separar por el método ordinario el ácido silícico contenido en estas dos porciones, se pesa escrupulosamente la solucion clorídrica que se prepara con ellas, y en la mitad de *aa* se busca el hierro, el manganeso, la alúmina, la cal, la magnesia y el ácido fosfórico. En la mitad de *bb* se investigan los óxidos potásico y sódico: compárese *b*.

Se conserva con cuidado la segunda mitad de cada porcion de estas para hacer la dosificacion cuantitativa, rotulando *solucion* V á la mitad de *aa*; y *solucion* VI á la de *bb*.

d. **Análisis de las sustancias orgánicas contenidas en el terreno.**

Si las operaciones *a* y *b* nos han dado á reconocer en el terreno algunas sustancias orgánicas y se quiere averiguar su naturaleza es menester someter á la análisis nuevas porciones de tierra: y como no es posible conseguir nuestro objeto sino por medio de la dosificacion cuantitativa de estas sustancias, nos remitimos á lo que diremos en el § 183 desde *e* hasta *i*.

2. Análisis cuantitativa de los terrenos.

§ 183.

Tratada la tierra segun el método indicado en el § 182 está preparada enteramente la análisis cuantitativa, pues que tenemos en disolucion todos los cuerpos correspondientes á un peso dado de tierra, lo cual permite calcular fácilmente sus partes constitutivas en centésimas.

a. **Dosificacion del agua.**

Se desecan en baño de maría 10 gramos de tierra hasta que no pierda de peso: la pérdida que esperimente corresponderá á la cantidad de agua que contenia. Desecada por este medio la tierra se empleará como diremos en *g*.

b. **Dosificacion de las partes constituyentes de la tierra, solubles en agua.**

Para esto se emplea la solucion I, § 182; se divide bien sea midiéndola ó pesándola en 4 partes que llamaremos α, β, γ y δ: α, β y γ deben representar tres quintas partes poco mas ó menos del volúmen total de la solucion; y δ las otras dos quintas partes.

α. Se evapora en baño de agua y se seca á 100° el residuo hasta que no pierda de peso y en seguida se pesa. Se anota con cuidado el resultado obtenido que representa el peso de todas las *sustancias solubles en agua*. Se calcina primero este residuo al calor rojo vivo, y despues, aunque por mas tiempo, á una temperatura no tan elevada, y se pesa despues de frio.

La pérdida que esperimenta el residuo durante esta calcinacion se atribuye á la desaparicion de las *sustancias orgánicas* del *ácido nítrico y del amoniaco*, en caso de que la análisis cualitativa haya descubierto estas sustancias en la tierra.

Cuando la tierra contiene una cantidad sensible de amoniaco se puede dosificar este compuesto en una porcion especial de la solucion, que se hierve con sosa cáustica en una retorta y se recojen sus vapores en clórido hídrico, el cual absorve todo el amoniaco que se separa despues en forma de cloro-platinato.

El *acido sulfúrico* y el *cloro* se dosifican en β segun el § 132.

Despues de evaporar fuertemente la solucion se desilica en γ y segun el § 105 2, *b*, β, el *acido carbónico* que puede hallarse en ella.

β. Se evapora hasta sequedad con clórido hídrico y se desilica el *acido silícico* segun el § 106, II, *a*. La solucion ácida obtenida de esta manera se divide en dos partes iguales, en una de las cuales se desalcalis. V. el § 177, A. 2, *b*.

En la segunda se desilica el *acido fosfórico*, segun el § 101, II, *d*, ó bien el hierro, el manganeso, la alúmina, la cal y la magnesia, antes que el primero no pueda hallarse en una solucion acuosa en presencia de los últimos. (V. la primera seccion del cap. V.)

c. Desilicacion de las partes constituyentes solubles en el clorido hídrico diluido.

Con este objeto se hace uso de la solucion II, del § 182. Para desilicar en ella el *acido silícico* se añade ácido nítrico con el que se evapora, y despues se trata el residuo por el clórido hídrico. La solucion resultante se divide en tres porciones α, β y γ.

En α se desilica el *acido sulfúrico*, segun el § 109.

En β los *alcalis* segun el § 177, A, 2, *b*.

La porcion γ se trata segun el § 182, β, ε, *aa*.

El *sulfato magnésico amónico* se calcina al fuego rojo y se pesa en forma de *pirofosfato magnésico*, por medio del cual se calcula el peso del *acido fosfórico*.

Se disuelve en el clórido hídrico el sulfato terroso, se hierve el líquido con ácido nítrico y se precipita con el *acetato amónico* nítrico en el que juntamente con el exceso empleado de acetato sódico se hallan la cal y la magnesia. En esta solucion se determinan, segun los principios que hemos desenvuelto en el capítulo V, el hierro, el manganeso, la alúmina, la magnesia y la cal.

Para desilicar el *acido carbónico* en las partes de terreno insolubles en agua se pesa una porcion de tierra bien lavada (§ 182, 4) y se trata segun el § 105, II, *b*, β.

d. Descomposicion de las partes constituyentes insolubles en agua y en los acidos diluidos.

α. Suponyámos que la tierra se descomponga totalmente por el acido sulfúrico concentrado.

Se divide la solucion III, § 182, en dos partes, y se desilica una de ellas para desalcalis. La otra parte sirve para desilicar el *acido fosfórico* y el *hierro, el manganeso, la alúmina, la cal y la magnesia* (§ 183, *c*, β y γ.

Se determina segun el § 109, II, *a*, el *acido sulfúrico* disuelto en su mezcla ó carbonatada.

β. Sea el caso de que la tierra no se descomponga completamente por el acido sulfúrico concentrado.

Se cifra la mitad de la solucion III, en la solucion V y en esta misma se desilica el *acido fosfórico*, el *hierro*, el *manganeso*, la *alúmina*, la *cal* y la *magnesia*, segun el § 138, *c*, γ.

Se cifra en la solucion VI, la otra mitad de la solucion III, y en este líquido se desilican los *acidos potásico y sódico*, segun el § 177, A, 2, *b*.

En la solucion IV se desilica el *acido silícico* que se ha separado durante el tratamiento por el acido sulfúrico. Para obtener totalmente este acido que existe en *d*, se añade el peso del acido silícico que se acaba de hallar al obtenido anteriormente tratando por el clórido hídrico la mezcla desagregada por el carbonato sódico. Es claro que para poder efectuar esta suma se debe haber calculado antes en centésimas partes su relacion con la cantidad de tierra de que provienen.

e. Dosificacion del ácido húmico.

Segun la cantidad mayor ó menor de ácido húmico que nos haya hecho conocer la análisis cualitativa de un terreno, se toman de 10 á 100 gr. de él, se calientan por algunas horas entre 80 y 90° con una solucion de carbonato sódico y se filtra. Echando en la solucion clórido hídrico hasta que se vuelva débilmente ácida se precipita todo el el ácido húmico en forma de copos pardos, los cuales se echan en un filtro pesado de antemano en el que se lavan, despues se secan con el filtro y se pesan juntos. Se calcina todo y se resta del peso de las cenizas obtenidas el de las del filtro: la diferencia representa el peso de las cenizas del ácido húmico, el cual se resta del peso primitivo de este. Hecha esta operacion, se tiene el peso del ácido húmico puro.

f. Dosificacion de la humina.

Se toma una cantidad de tierra igual á la que hemos empleado en *e* y se hierve por algunas horas con lejia de potasa cáustica en una cápsula de porcelana teniendo cuidado de reemplazar el agua segun se evapora: se diluye en agua, se filtra y se lava el precipitado. Cuando la tierra contiene mucha humina no se echa al principio sobre el filtro mas que la solucion que sobrenada en el precipitado; el cual se hierve con otra solucion recien hecha de potasa cáustica y despues se echa todo en el filtro.

En el líquido filtrado se dosifica la totalidad del ácido húmico, segun *e*.

Restando del peso del ácido húmico obtenido en *f* por la alteracion de la humina bajo la influencia de los álcalis cáusticos el del ácido obtenido en *e*, resultará por diferencia un peso que sirve para buscar la *humina* que existe en la tierra.

g. Dosificacion de los restos orgánicos que no se han transformado todavia en *humina* ácido húmico y productos análogos.

Se toma la tierra desecada en *a* correspondiente á 10 gr. de tierra fresca y se calienta en una cápsula de platino hasta que todas las partes orgánicas que contiene se hayan quemado. Se humedece el residuo con una solucion de carbonato amónico, se evapora, se calcina al rojo débil y se pesa. Todo lo que la tierra haya pérdido durante esta calcinacion proviene de las sustancias orgánicas que contenia. Basta restar de esta pérdida el peso correspondiente á la humina y al ácido húmico hallado, para saber cuanta *materia organica no descompuesta* contenia la tierra.

h. Dosificacion del azoe del terreno.

Se practica segun el método indicado en el § 149. Para esta dosificacion se debe tomar tanta mayor cantidad de tierra cuanto menos azoe contiene. Es necesario que en esta análisis se obtenga lo menos 0,1 de gramo de cloro platinato amónico para poder sacar conclusiones positivas de esta dosificacion. Como en *g* se ha dosificado el azoe con las sustancias orgánicas, no hay necesidad de apuntar en la análisis el peso de este principio por separado, sino mas bien ponerlo como una noticia acerca de la naturaleza de los restos orgánicos contenidos en el terreno.

i. Dosificacion de las sustancias cerosas y resinosas.

Estas materias no existen mas que en algunos terenos como los brezosos y de turba. Cuando se las quiere dosificar separadamente se desecan en baño de maria 100 gramos de tierra y se hierven repetidas veces con alcool fuerte. Se introducen los líquidos filtrados en una retorta en la que se evaporan hasta la mitad y despues se dejan enfriar. Si el líquido contiene cera, se separa esta, se la recoje en

un filtro pesado de antemano y se lava con alcool frio, despues de lo cual se seca y se pesa juntamente con el filtro.

Se añade agua al líquido filtrado y se evapora hasta que se haya desprendido todo el alcool.

Por poca que sea la cantidad de cera ó de resina encontrada, se debe restar del peso del ácido húmico, porque se las ha disuelto antes al mismo tiempo que él.

3. Esposicion de los resultados.

§ 181.

Al esponer el resultado de las análisis de las tierras es necesario atender principalmente á los tres puntos siguientes:

a. Es indispensable que se puedan comparar fácilmente entre sí los datos de muchas análisis.

b. Se deben comparar tambien con igual facilidad con las análisis de las cenizas.

c. Debe la análisis dar una idea tan exacta como sea posible de la composicion del terreno.

Para que la esposicion de una análisis sea perfecta relativamente á estas tres condiciones, es menester que sea triple, porque una sola no llenaria el objeto. Este cálculo es largo y difícil, pero lo es mucho menos que la misma análisis y por otra parte es necesario hacerlo siempre, porque así la análisis prestará mayor utilidad, por razon de que está mas al alcance de todos.

Proponemos pues tres métodos para esponer los resultados de la análisis.

I. Tierra anhidra.

Dato de la esperiencia.

A. Sustancias minerales.

a. [illegible]

Oxido potásico
——sódico
——cálcico
Acido sulfúrico etc.

b. *Solubles en el clórido hídrico diluido.*

Oxido férrico
——manganico
——alumínico
——cálcico
Acido carbónico
——fosfórico etc.

c. *Insolubles en el agua y en el clórido hídrico diluido*

Acido silícico
Oxido cálcico
——alumínico etc.

B. Sustancias orgánicas

Acido húmico
Humina
Restos orgánicos etc.

II. Tierra anhidra.

Dato del cálculo.

Aquí se representan los ácidos unidos con las bases segun su afinidad respectiva y formando sales. No se indican como libres mas que los ácidos fosfórico, silícico y húmico, porque todavia no se sabe positivamente las bases con que están unidos en el terreno.

A. Sustancias minerales.

a. Solubles en agua.

Sulfato cálcico
Cloruro potásico
————sódico
Nitrato magnésico etc.

b. Solubles en el clórido hídrico diluido.

Carbonato cálcico
Oxido cálcico (unido con el ácido silícico)
——férrico (unido con los ácidos silícico y fosfórico)
Acido fosfórico
——silícico etc.

c. Insolubles en el agua y en el clórido hídrico diluido.

Oxido cálcico
——alumínico } unidos con el ácido silícico
Acido silícico etc.

B. Sustancias orgánicas.

Acido húmico etc.

III. Tierra desecada al aire.

Tierra anhidra, por ejemplo.	90
Agua.	10
	100

Para que la análisis sea todo lo mas completa posible se determina la cantidad de tierra que queda en suspension cuando se leviga. Despues se examina al microscopio la naturaleza del residuo pesado que queda en el fondo del vaso. Asi obtendremos, por ejemplo:

Partes levigables.	10
Granos de arena, de feldspato y de mica. .	80
Agua.	10
	100

Cuando no se quiere conocer con precision el estado en que se hallan las diversas partes constituyentes del terreno se puede ahorrar mucho tiempo no dividiendo los elementos de la tierra mas que en dos grandes secciones: comprendiendo en la una los que se disuelven en el agua y en los ácidos diluidos; y en la otra los que no se disuelven en ellos. En este caso se trata directamente la tierra por el clórido hídrico diluido y se analiza la solucion resultante por el método indicado anteriormente.

IV. Análisis del aire atmosférico.

§ 185.

Vamos á describir dos métodos de análisis del aire, con los cuales se dosifican

el azoe y el oxígeno contenidos en él. El primero de estos métodos ha sido propuesto por M. Bunsen de Berna: merece la preferencia cuando se quieren tener resultados lo mas exactos que sean posibles. El segundo, aunque bastante bueno, no da resultados tan perfectos como el primero, pero en cambio es mucho mas sencillo. Es tambien mas útil en muchos casos pues que está al alcance de todos. El principio sobre que estriba es debido como otros muchos á M. Gay-Lussac, pero su aplicacion nos es peculiar.

Primer método.

§ 186.

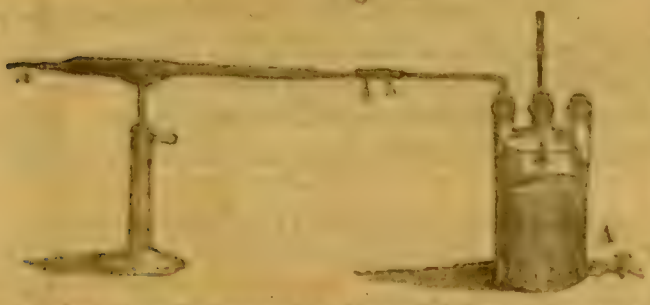
El método de M. Bunsen se funda en la fuerza con que el fósforo caliente y el ácido fosfórico se apoderan del oxígeno del aire con quien se ponen en contacto.

Fig. 66.

Este método exije el uso de aparatos y sustancias que vamos á enumerar.

1. Un tubo de vidrio al que se da la forma que representa la fig. 66. La parte *cd* tiene 14 centim. de larga y 10 milim. de ancha, mientras que la parte prolongada *dg*, tiene cerca de 16 centim. de larga. Antes de calentar el tubo para que resulte la parte estirada en *e*, se llena desde *f* hasta *g* con algodon cardado dejándolo bastante flojo. Para desecar este algodon, que siempre tiene algo de humedad, se calienta suavemente el tubo esparciendo por la parte *b*, bien sea con la boca, ó mejor con un aspirador ó bomba á fin de que atraviese por él una corriente de aire. En seguida se mete con cuidado un pedazo de fósforo que tenga poco mas ó menos 1 gramo, el cual se coloca en la parte *c* del tubo: despues de lo cual se llena el espacio comprendido entre *c* y el fósforo con asbesto flojo y estirado, que tiene el objeto de dividir el aire que llega al contacto del fósforo. Se estira la punta *ge*, y calentando despues el fósforo suavemente se le funde sobre las paredes de tubo, introduciéndole por ella en una capa lo mas uniforme que sea posible. Por medio de un buen tubo de goma elástica (§ 141, 6) se une la estremidad *a* del

Fig. 67.



tubo con otro de cloruro cálcico (§ 141, 5), y la *b* se une del mismo modo con el frasco de vidrio A de la fig. 67 ú otra de forma análoga, de fundicion y lleno de aceite. Se calienta el fósforo hasta que se funda, se aparta la lámpara de alcool y se abre inmediatamente la llave del frasco A para que gota á gota entren unos 120 gr. de aceite. Luego que llega el aire al fósforo se quema este desprendiendo ácido fosfórico que se sublima en el algodon cardado, en donde sirve para que se fijen los últimos vestigios de oxígeno que podrian escapar de la accion del fósforo durante el tratamiento. Esta operacion es tambien útil en razon de que llena de azoe el tubo de fósforo, lo cual le pone en las mismas condiciones en que se hallará despues. Se cierra la llave del frasco aspiratorio y se funden al soplete las dos estremidades del tubo fig. 66.

2. Un tubo de cloruro cálcico.

3. Un tubo lleno de fragmentos de hidrato potásico.

4. Un frasco de tres bocas lleno de aceite, como el de la fig. 67, ó bien una vasija de fundicion de la misma forma. En la parte inferior del frasco se le adapta una espita con llave, y en la boca del centro se fija un termómetro por medio de un buen corcho.

5. Una campana de pie graduada, de las de mayor tamaño. Puede suplirse por una botella ordinaria de cabida de 400 á 600 centímetros cúbicos en cuyo cuello hay una raya que indica con bastante exactitud la medida de la cantidad de líquido que cabe hasta allí.

6. Un barómetro.

Satisfechas todas estas condiciones se puede dar principio á la análisis.

Se pesa primero el tubo de fósforo, se le cortan las dos estremidades fundidas que se deben conservar con cuidado: y por medio de tubos de goma elástica se le pone en comunicacion por el lado donde está el algodon con el frasco aspiratorio, y por el opuesto en que está el fósforo con el tubo de potasa, por medio de otros de goma elástica. Se une en seguida el tubo de potasa con el de cloruro cálcico y se coloca debajo de la espita del tubo aspiratorio la campana graduada ó botella de capacidad conocida. Se calienta el fósforo con suavidad; se rodea la parte de tubo en que está el algodon con papel de estraza humedecido y se abre la espita de modo que el aceite salga gota á gota. El fósforo se inflama al momento y continúa ardiendo uniformemente, si la salida del aceite es tambien igual. Es necesario que la primera cuarta parte del aceite que tiene el frasco salga con mucha lentitud para que el aire que atraviese por el tubo arrastre consigo algo de ácido fosforoso. Cuando ya han salido de 400 á 600 centímetros cúbicos de aceite se puede terminar la operacion. Se cierra la espita, se anota la altura barométrica como igualmente la temperatura que marca el termómetro que está dentro de la atmósfera del frasco y se mide con escrupulosidad la cantidad de aceite que ha salido. Cuando se haya hecho uso de una botella de capacidad conocida para recibir el aceite no hay necesidad de medir este, puesto que basta dejar que llegue á la raya del cuello para saber con exactitud su cantidad. Por último luego que está frio el tubo de fósforo se seca bien y se repesa.

El volúmen del aceite que ha salido del frasco aspiratorio corresponde exactamente al del azoe contenido en la masa de aire analizado. El aumento de peso del tubo de fósforo representa el del oxígeno de la misma masa de aire.

Para poder espresar en centésimas y en peso el resultado de la análisis, se calcula el peso del volúmen de azoe hallado bajo la presion y temperatura determinadas durante la operacion.

Si se quiere espresar en centésimas, no el peso, sino el volúmen del aire analizado, se calcula el volúmen que representa el peso del oxígeno hallado á la presion y temperatura observadas durante la operacion.

En el § 159 se halla la indicacion del modo de hacer estos cálculos.

Por un procedimiento análogo se dosifican el ácido carbónico y el vapor de agua contenidos en el aire. Al efecto se toma un tubo encorvado en ángulo y lleno de asbesto empapado en ácido sulfúrico; y otro de la misma forma lleno hasta su mitad de hidrato cálcico y la otra mitad de asbesto tambien empapado en ácido sulfúrico y se hace pasar sucesivamente por ellos una corriente de aire, cuyo volúmen se determina midiendo el aceite ó el agua que sale por el tubo aspiratorio. El tubo lleno de cal y de ácido sulfúrico debe tener la forma que indica la fig. 68. La

parte a e vuelta hacia el tubo aspiratorio tiene 33 centímetros de longitud y contiene asbesto empapado en el ácido sulfúrico. En el resto del tubo se introduce hidrato cálcico humedecido suficientemente para que se formen globulitos separados unos de otros por algodon cardado. En *f* se coloca un tapon de asbesto seco para que quede bastante separada la cal del asbesto impregnado de ácido sulfúrico. Este último sirve para retener en el tubo el agua que la corriente de aire pudiera quitar á la cal.

Fig. 68.

Hay tan pequeña cantidad de ácido carbónico en el aire que no es posible apreciar su dosificacion como exacta sino cuando se opera sobre cantidades de alguna consideracion, y que deben ser por lo menos 20000 centímetros cúbicos. Cuando el frasco aspiratorio no es bastante grande para poder contener este volúmen de una vez se llena dos.

Terminada la esperiencia se calcula la composicion del aire en centésimas partes, tanto en peso como en volúmen, teniendo cuenta en uno y otro caso de la temperatura y de la presion observadas durante la operacion. La tension del vapor de agua es tan pequeña en este caso que se puede despreciar sin riesgo de error.

Segundo método.

§ 187.

Este método está fundado en que el cobre humedecido con ácido clorhídrico ó sulfúrico diluido se apodera con rapidez y completamente de todo el oxígeno del aire con quien se pone en contacto. Para practicarle emplea los aparatos siguientes.

1. Un tubo graduado de 30 centímetros de largo y de unos 14 milímetros de ancho.

Fig. 69.

2. Una tira de chapa de cobre algo mas larga que el tubo graduado y de la forma que indica la fig. 69.

Se cubre esta chapa de cobre con torneaduras del mismo metal que se sujetan á ella con un hilo de hierro, de modo que quepa á entrar fácilmente en el tubo graduado.

3. Una campana comun de pie, pero algo ancha y, si es posible, mas por su parte superior, como indica la de la fig. 60 pág. 238. Esta campana debe ser algunos centímetros mayor que el tubo graduado. Se la llena con una mezcla hecha de partes iguales de agua y de ácido hidroclórico del comercio.

4. Un termómetro.

Para hacer la esperiencia se introduce la chapa de cobre dispuesta del modo dicho en la campana de pie, á cuyo fondo se la sujeta fácilmente por medio de los pies *a*, *b* y *c* que hacen oficio de resortes. Se echa encima la mezcla de agua y de ácido hasta que llegue á unos 3 centímetros cerca de su estremidad superior, donde se la deja por algunos instantes hasta que se marche todo el aire contenido en el líquido. Al mismo tiempo se determina la temperatura de este.

Se llenan de agua los dos tercios ó tres cuartos del tubo graduado y se introduce en la campana de pie sumerjiéndole en ella enteramente para dar al aire que contiene la misma temperatura que la del líquido ácido de que está llena la campana. Se levanta en seguida el tubo de modo que el nivel del agua esté á igual altura en el tubo graduado que alrededor de él para poder medir el volúmen de aire, el cual se anota con exactitud. Colocando entonces el tubo sobre la chapa de cobre, se le baja con suavidad por ella teniendo cuidado de que no salga aire del tubo, lo que infaliblemente aconteceria si se pusiese mas de la tercera ó cuarta parte de su volúmen. Cuando la parte superior del tubo está enteramente debajo del agua, se deja el aparato en reposo por espacio de hora y media ó dos horas en la posicion que dejamos indicada. Entonces se mide el volúmen de aire que queda en el tubo y se le vuelve á poner sobre la chapa de cobre. Pasada media hora se quita de nuevo el tubo y se mide otra vez la cantidad de aire que contiene: si no ha variado desde la medida anterior está terminada la operacion. Se observa la temperatura, y si tampoco ha variado durante la análisis, es fácil hallar su resultado por medio de un simple cálculo.

La primera medida nos da el volúmen del aire: la segunda el del azoe. La diferencia que exista entre las dos dosificaciones corresponde al volúmen de oxígeno contenido en el aire. Si en la primera medida se han hallado 300 centímetros cúbicos de aire y en la segunda 237, el volúmen del oxígeno será $300 - 237 = 63$, de manera que 100 volúmenes del aire analizado contendrán:

Azoe.	79,0
Oxígeno. . . .	21,0
Aire.	100,0

Si la temperatura del líquido ácido ha variado durante la operacion, es necesario antes de dosificar el azoe reducir por el cálculo el volúmen á la temperatura á que se haya tomado el del aire atmosférico.

Este método es tan esacto como puede serlo siempre que el volúmen de los gases se haya medido en el agua.

La chapa de cobre obra con mucha mayor energía sobre el aire cuando está recubierta de torneaduras de este metal, sujetas con un hilo, cuya fuerza capilar atrae constantemente hácia ellas una pequeña corriente de agua ácida.

TERCERA PARTE.

EJERCICIOS ANALÍTICOS.

Conocida perfectamente la análisis cualitativa se puede pasar al estudio de la cuantitativa. Todo el que haya estudiado esta siguiendo una marcha lógica y sistemática sabe que es imposible ocupar con ella todo el tiempo, porque el curso de la mayor parte de las análisis se interrumpe por razon de las lociones y otras operaciones muy largas que obligan al analizador á estar parado cierto tiempo. Para ocupar estos momentos de ocio tenemos costumbre de hacer preparar á los alumnos, aunque en pequeña escala, todos los reactivos que pueden necesitar: ocupacion que tiene la ventaja de no desperdiciar el tiempo y enseñar al discípulo á operar por sí con cuidado y esmero.

A continuacion esponemos 50 ejercicios analíticos, de los que 40 se refieren á la química inorgánica y 10 á la orgánica. Para ellos, hemos tenido cuidado de escojer, y particularmente para los primeros, compuestos de tal naturaleza que fuese fácil demostrar la exactitud de los resultados de la análisis, lo que era indispensable para que el discípulo pudiese adquirir cierta confianza en sí mismo, confianza que no se adquiere sino cuando cada cual puede cerciorarse de que los resultados que ha obtenido son la exacta espresion de la verdad.

Para comprobar una análisis es preciso reunir la sustancia analizada con sus elementos dosificados: ó bien no analizar mas que materias muy puras cuya composicion nos sea perfectamente conocida. Luego que operando sobre sustancias de esta naturaleza el discípulo se ha ejercitado, por decirlo así, de su práctica, se puede ejercitar analizando los primeros números que son los mas sencillos, continuando por su órden los demas, cuya dificultad va siempre creciendo hasta el último.

Para aumentar la esperiencia del alumno hemos escojido ejemplos tales que le obliguen á poner en práctica todos los métodos analíticos y á aprender á conocer los compuestos mas importantes. Partiendo de este punto de vista no deberá estrañarse que no siempre hayamos indicado el método mas rápido de analizar un cuerpo en cuestion.

Hemos puesto muy pocos ejemplos de análisis de química orgánica, porque casi siempre se hacen lo mismo, de modo que es mas ventajoso para el alumno analizar muchas veces la misma sustancia hasta que le de resultados exactos, que operar sobre muchas diferentes.

Por último, observaremos mas que no creemos indispensable que todos los alumnos hayan de hacer cuantas esperiencias van indicadas, porque algunos de ellos con pocas prácticas se harán analizadores consumados, al paso que otros que no tienen tan buena disposicion, solo lo conseguirán á fuerza de perseverancia y trabajo.

Creemos que es deber nuestro indicar á los discípulos un peligro á que por lo general los vemos espuestos: y es el deseo de descubrir alguna cosa nueva antes de conocer á fondo la química. Semejantes antojos son siempre muy fatales, porque les impiden continuar sólidamente su estudio y los esponen á gravísimos errores.

Ejercicios analíticos

A. Análisis inorgánica.

1. Cloruro sódico.

Se calcina al rojo débil la sal comun.

a. Dosificacion del cloro.—Se disuelve de medio á un gramo en agua acidulada con ácido nítrico, en la que se precipita con una solucion argéntica (§ 197, I, *a*.)

b. Dosificacion del sodio.—Se disuelve cerca de 1 gramo de sal en agua, y se transforma la base en sulfato (§ 72, 1) y evaporándola con ácido sulfúrico. (V. la composicion del sulfato sódico, § 43, *a*).

2. Carbonato sódico cristalizado.

Se toma esta sal pura, sin eflorecer, y se reduce á polvo sutil que se seca comprimiéndolo entre papeles de estraza, renovándolos con cuidado (§ 14, *a*).

a. Dosificacion del agua.—Se toman de 1 á 2 gramos y se calcinan con precaucion, (§ 17, *a*).

b. Dosificacion del acido carbónico.—Se toma el residuo de *a*, ó bien de 1 á 2 gramos de sal: se descompone con ácido sulfúrico y se dosifica el ácido carbónico por pérdida (§ 105, II, *b*, *β*, *aa*). V. la composicion calculada de esta sal.

3. Carbonato cálcico.

Se calcina al rojo débil.

a. Dosificacion del óxido calcico.—Se disuelve cerca de 1 gramo del compuesto en clórido hídrico, se sobresatura el líquido con amoniaco y se precipita por el oxalato amónico (§ 76, 2, *b*).

b. Dosificacion del acido carbónico.—Se calcina como 1 gramo de sustancia con vidrio de borax (§ 105, II, *b*, *α*).

V. la composicion calculada de esta sal en el § 47.

4. Cloruro barítico.

Se calcina al rojo débil la sal pura.

a. Dosificacion del óxido baritico.—Se disuelve un gramo poco mas ó menos de sal en agua pura y se precipita con ácido sulfúrico (§ 74, 1, *a*).

Ba. . .	854,85. .	65,86
Cl. . .	443,20. .	34,14
	1298,05. .	100,00

5. Sulfato magnésico cristalizado.

Se tritura y se deseca esta sal segun el § 14, *b*.

a. Dosificacion del agua de cristalizacion.—Se deseca de 1 1/2 á 2 gr. de sustancia á la temperatura de 130 á 140°, (§ 14, *d*).

b. Dosificacion del agua de hidrato.—Se calcina al rojo débil el residuo obtenido en *a*.

c. Dosificacion del acido sulfúrico.—Se disuelven en agua de 1 á 2 gramos de sustancia, se acidifica la solucion con un poco de clórido hídrico y se precipita por el cloruro barítico (§ 100, I).

d. Dosificacion del óxido magnésico.—Se toman de 1 á 2 gr. de sustancia y se disuelven en agua. Se añade cloruro amónico á la solucion y se la precipita con el fosfato sódico (§ 77, 2).

MgO. . .	257,65. .	16,68
SO_3. . . .	500,00. .	32,36
HO. . . .	112,50. .	7,28
6aq. . . .	675,00. .	43,68
	1545,25. .	100,00

6. Bitartrato potásico.

Se tritura y se seca á 100° (§ 14, *d*).

Dosificacion del óxido potasico.—Se toma de gramo y medio á dos gramos de sal y se calcina: el residuo se trata con una solucion de cloruro amónico hasta apurar sus partes solubles. Se evapora el líquido hasta sequedad y se calcina el residuo (§ 71).

HO. . . .	588,94. .	25,05
$2C_4H_2O_5$. .	1650,00. .	70,17
HO. . . .	112,50. .	4,78
	2351,44. .	100,00

7. **Bicromato potásico.**

Se tritura esta sal y se seca en baño acuoso.

Dosificacion del ácido crómico.—Se disuelven en agua de 1 á 2 gr. de sustancia, se reduce el ácido con clórido hídrico y alcool, y despues se precipita el líquido con el amoníaco (§ 99, I, *a*).

HO. . . .	588,91.	31,12
$2CrO_3$. . .	1304,44.	68,88
	1892,58.	100,00

8. **Sulfato cúprico cristalizado.**

Se pulveriza finamente y se comprime repetidas veces entre papeles de estraza (§ 14, *a*).

a. Dosificacion del agua de cristalizacion.—Se desecan en baño acuoso de 1 á 1 1/2 gr. de sustancia (§ 14, *d*).

b. Dosificacion del agua de hidrato.—Se toma el residuo de *a* y se calienta á la lámpara en un crisol, teniendo cuidado de que la temperatura no sea muy alta.

c. Dosificacion del óxido cúprico.—Se disuelve como 1 1/2 gr. de sal en agua y se precipita la solucion hirviendo con óxido potásico (§ 99, I, *a*).

CuO. . .	496,00.	31,83
SO_3.. . .	500,00.	32,08
HO.. . .	112,50.	7,22
4aq. . .	450,00.	28,87
	1558,50.	100,00

9. **Acetato plúmbico.**

Se toman cristales gruesos sin eflorescencias de esta sal y se pulverizan, desecándolos despues entre papeles de estraza que se renuevan con frecuencia (§ 14, *a*).

Dosificacion del óxido plúmbico.

a. Se disuelve un gramo de esta sal poco mas ó menos y se precipita la disolucion con carbonato amónico (§ 87, 1).

b. Se calcina de 1 á 1 1/2 gr. de sal en una capsulita de porcelana y se trata el residuo por el ácido acético segun el § 87, 4.

PbO. . . .	1394,50.	58,85
$\overline{A}$.. . . .	637,50.	26,91
3aq. . . .	337,50.	14,24
	2369,50.	100,00

10. **Oxido antimónico.**

Se toman de 5 á 8 decigramos de este óxido puro y se disuelven en clórido hídrico: se echa en la solucion una corta cantidad de ácido tártrico, se dilnye en agua y se precipita por el súlfido hídrico (§ 95, 1).

11. **Cloruro mercúrico.**

Se escoje esta sal pura y soluble en agua sin dejar residuo y se toma poco mas ó menos un gramo para destilar el mercurio por la via seca, segun el procedimiento indicado en el § 84, 1, *a*.

Hg. . . .	1250,90. .	73,84
Cl.	443,20. .	26,16
	1694,10. .	100,00

12. Análisis del fosfato sódico.

Se toma esta sal recien cristalizada y bien pura, se pulveriza y se deseca entre papeles de estraza renovándolos con frecuencia.

a. Dosificacion del agua de cristalizacion.—Se seca la sal, primero á 100°, y despues en baño de aire ó de aceite á una temperatura de cerca de 300° (§ 14, *d*).

b. Dosificacion del agua de hidrato.—Se calcina al calor rojo el residuo obtenido en *a*.

c. Dosificacion del acido fosfórico.—Se disuelve cerca de gramo y medio de sustancia en agua y se echa en la solucion cloruro amónico: en seguida se precipita el líquido por el sulfato magnésico y un esceso de amoniaco (§ 101, I, *b*).

d. Dosificacion del óxido sódico.—Se emplea al efecto el líquido filtrado obtenido con *c*, y se trata segun el § 101, II, *a*, *β*.

2NaO. . .	781,80. .	17,29
PO_5. . . .	891,55. .	19,91
HO. . . .	112,50. .	2,51
24Aq. . .	2700,00. .	60,29
	4485,85. .	100,00

13. Ensayos alcalimétricos segun el método de Gay-Lussac (§ 133).

14. Ensayos alcalimétricos segun Fresenius y Will (§ 135).

Para estas dos especies de dosificacion se emplea el carbonato sódico puro y recien calcinado, á fin de poder comprobar por el cálculo los datos de la análisis. El carbonato sódico cristalizado del comercio, de primera suerte, es suficiente para estos ensayos.

15. Ensayos acidimétricos (§ 112, I, *b*).

Para comprobar las cantidades que resulten se hacen dos esperiencias con el mismo ácido tomándole de diferentes calidades.

16. Ensayo de los manganesos (§ 125).

Se analiza dos veces cada ejemplar de este mineral.

17. Ensayos de hipoclorito cálcico.

Se aplican á cada ejemplar de esta sustancia los tres métodos de dosificacion indicados en el § 137.

18. Determinacion de la solubilidad del cloruro sódico.

a. A la temperatura de la ebulicion.

Se toma cloruro sódico perfectamente puro y pulverizado, se disuelve en un balon de vidrio lleno de agua destilada, y se hierve la solucion hasta que la sal empiece á cristalizar; entonces se echa con la posible rapidez en un filtro calentado con agua hirviendo tapa lo con un vidrio para impedir que se evapore. El líquido se recoje en un gran balon pesado de antemano que se tapa herméticamente con un corcho cuando ya hayan pasado de 100 á 120 gramos de solucion, se deja enfriar y se pesa. Calentándolo despues hasta que se redisuelva la sal, se toma parte de este líquido y se calienta en una cápsula de platino para determinar la con-

tidad de sal existente en la totalidad. A fin de evitar la proyeccion de la sal durante la desecacion es bueno añadirle un poco de cloruro amónico.

b. A 14° C.

Se satura con esta sal agua destilada é hirviendo; y se deja enfriar esta solucion hasta el grado indicado, teniendo cuidado de agitarla frecuentemente, y despues se procede como en *a*.

100 partes de agua disuelven á 107°, 7°,—40,35 Cl Na.

100. . . . . á 14°, 00,—35,87 Cl Na.

19. Determinacion de la solubilidad del sulfato cálcico.

a. A 100.° C.

b. A 12.° C.

Se toma sulfato cálcico puro y se reduce á polvo sutil, se pone en digestion por bastante tiempo con agua destilada á una temperatura que esté entre 10 y 30°, que es á la que el agua disuelve mayor cantidad de sal. Se filtra despues esta solucion clara con un poco de precipitado en dos balones iguales, calentado el uno por bastante tiempo al calor de la ebullicion. Se deja enfriar el otro, teniendo cuidado de mantenerlo con frecuencia y se le mantiene por algun tiempo, á + 12.° Despues se filtra la solucion contenida en los dos balones y se pesa una porcion de cada una de ellas en la que se desalla la sal disuelta evaporándola hasta sequedad y calcinando el residuo.

100 partes de agua disuelven á 100.°. . 0,217 de sulfato cálcico soluble.

100. . . . . á 12.°. . 0,233. id.

20. Análisis del aire. Método, 2, § 187.

O. . . 20,8 vol.

N. . . 79,2

100,0

21. Separacion del óxido sódico del potásico.

Se mezclan pesas de los de cloruros potásico y sódico puros, con los cuales se hace.

a. Una separacion directa (§ 115, 1, *a*).

b. Una separacion indirecta (§ 115, 1, *b*).

22. Separacion del hierro del manganeso.

Se toma óxido férrico puro y sesqui-óxido manganico bi-manganoso tambien puro, mezclándolos en proporciones conocidas, y con la mezcla se hace.

a. Una separacion por medio del carbonato baritico (§ 124, 1, *β*).

b. Una separacion por medio del sucinato amónico (§ 124, 1, *α*).

23. Separacion del arsénico, del hierro, la cal y la potasa.

Se mezclan cantidades pesadas y bien puras de ácido arsenico, de óxido férrico, de carbonato cálcico y de cloruro potásico y disuelve todo por medio del agua acidulada por el ácido hídrico. En este líquido se precipita.

a. El ácido arsenioso por el súlfido hídrico (§ 97, 2, *a*).

b. En el líquido filtrado de *a*, el hierro por el amoniaco (§ 85, *a*).

c. En el líquido filtrado de *b*, la cal por el oxalato amónico (§ 76, 2, *b*).

d En el líquido filtrado de *c* se desalla la potasa evaporándole hasta sequedad

dad y calcinando el resido que se trata en seguida por el agua. A esta solucion se le añade clórido hídrico y se evapora hasta sequedad calcinando segunda vez el residuo (§ 72, 3).

24. Separacion del mercurio de la plata.

Se disuelven en ácido nítrico diluido cantidades conocidas y bien puras de óxido mercúrico y de nitrato argéntico. Se precipita el líquido con súlfido hídrico; y los sulfuros producidos se tratan por una corriente de cloro gaseoso (§ 127, 1, γ.)

25. Análisis del agua.

Se pone óxido cúprico puro en un tubo de bola central y se calcina al calor rojo.

Se deja enfriar y se pesa todo junto. Se hace comunicar este tubo por una de sus estremidades con un aparato de donde se desprenda hidrógeno gaseoso el que se purifica haciéndole pasar por una lejía de potasa cáustica, y despues por ácido sulfúrico para secarle. A la otra estremidad se adapta un tubo de cloruro cálcico pesado de antemano. Luego que el hidrógeno ha hecho salir del aparato todo el aire, se calienta el óxido cúprico al rojo vivo, teniendo cuidado de que tanto la parte posterior del tubo como el tapon, solo sufran una temperatura algo superior á 100° calentándolos con una lámpara de alcool. Cuando todo el óxido cúprico se ha reducido, se aparta la lámpara primera empleada al intento, despues la segunda y se continúa haciendo pasar el hidrógeno por el aparato hasta que se haya enfriado completamente: en seguida se pesa el tubo de bola y luego el de cloruro cálcico. Lo que haya aumentado este de peso indica la cantidad de agua formada: y lo que haya perdido el tubo de bola representa el peso del oxígeno contenido en él.

26. Análisis del laton.

Esta aleacion está formada esencialmente de 25 á 35 por 100 de cinc y de 65 á 75 de cobre: casi siempre contiene indicios de estaño y plomo. Para analizarla se toman cuatro gramos y se disuelven en ácido nítrico. El óxido estáñico insoluble que quede se separa de la solucion segun el § 129, 6. Se echa en el líquido ácido sulfúrico puro, se concentra fuertemente y se dilaye en agua. En seguida se abandona á sí mismo por bastante tiempo; y se dosifica segun el § 87, 2, *a*, el sulfato plúmbico que se separa. Se pesa el líquido filtrado; y tomando como una mitad, se precipita de él el cobre por el súlfido hídrico (§ 90, 1, *c*). Se separa por filtracion el sulfuro cúprico, y en la solucion filtrada se dosifica el aire segun el § 80, *a*.

Del mismo modo se analizan todas las aleaciones análogas al laton como la tumbaga, el similor y el oro de Manheim.

28. Análisis de las aleaciones de cobre y estaño.

Generalmente se emplean para este ensayo el bronce, el metal de campanas, el de cañones, etc. La mayor parte de estas aleaciones contienen ademas del cobre y del estaño, algo de plomo, de hierro, y aun de cinc.

Cuando no tienen demasiado estaño se pueden analizar como acabamos de decir en el núm. 26. Pero en caso contrario se toman unos tres gramos y se calientan en un tubo de bola en una corriente de cloro. Los cloruros volátiles que se desprenden se recojen en clórido hídrico diluido, y son los de estaño, de cinc y de hierro; al paso que los de plomo y de cobre que son fijos quedan aislados en el tubo § 127, 1, γ. Se hace pasar entonces una corriente de hidrógeno por el tubo y se calientan los cloruros contenidos en él, con lo que pasan al estado de me-

tales puros. Se pesan con el tubo despues de frios y volviendo á pesar despues el tubo solo, se sabe el peso de los dos metales juntos. Despues y con arreglo al § 127, 14, se dosifica la pequeña cantidad de plomo que contiene el líquido; y restando su peso del de los dos metales, la diferencia expresará el del cobre.

En el líquido ácido en que están los cloruros volátiles se dosifica el estaño por el ácido hídrico (§ 90, *c*); y en el líquido á donde se separa el hierro del cinc segun el § 123, *i*, por medio del succinato amónico.

28. Análisis del argentan.

Esta aleacion, que está constituida por el cinc, el níquel y el cobre, contiene casi siempre algo de hierro, á veces estaño y cobalto, y rara vez algunos indicios de arsénico. La marcha que nos vamos á proponer en su análisis no es aplicable más que á sus partes constitutivas propiamente tales. Se disuelven en ácido nítrico unos 3 gramos de esta aleacion y se precipita el cobre por el ácido hídrico (§ 90, 1, *c*). Despues de separar el exceso de ácido hídrico contenido en el líquido filtrado, se precipita el cinc y el níquel por medio del carbonato sódico, procediendo á separar uno de estos dos metales por cualquiera de los métodos indicados en el § 121, 10.

29. Análisis de la pólvora, segun M. Gay-Lussac.

a. *Dosificacion de la humedad*. Se toman de 2 á 3 gramos de pólvora bien pulverizada y se desecan á 100.°; y aun los resultados son mas exactos desecándola en el vacío sobre el ácido sulfúrico.

b. *Dosificacion del nitro*. Se pesan unos 3 gramos de pólvora molida en agua caliente, se dejan en digestion por algun tiempo y se echa sobre un filtro pesado de antemano. Se lava bien lo que queda en el filtro, se seca á 100.° y se vuelve á pesar: la diferencia entre los dos pesos expresa el del nitro. Si se quiere dosificar directamente está sal se puede evaporar hasta sequedad el líquido filtrado (§ 71, 2).

c. *Dosificacion del azufre*. Se toman partes iguales de polvo de pólvora y de carbonato sódico puro, exhidrico y libre de ácido sulfúrico, y se mezcla bien. Se añade otra parte de nitro para 4 veces de cloruro de sodio puro y seco: se calienta la mezcla en un crisol de platino hasta que se infame y se vuelva perfectamente blanca. Se disuelve en agua la masa fundida, se acidifica el líquido con clorido hídrico, y se precipita por el cloruro bárico (§ 100, 1, *f*) el ácido sulfúrico formado por la oxidacion del azufre.

d. *Dosificacion del carbon*. Se halla por diferencia.

30. Análisis de la natrolita.

Las partes constitutivas esenciales de este mineral son los óxidos sódico y aluminico, el ácido silícico y el agua. Tambien contiene á veces óxido cálcico ú óxido férrico.

Se pulverizan finamente 4 ó 5 gramos de este mineral, se desecan el polvo á 100.° C., y se toman:

a. Como unos dos gramos para dosificar el agua (§ 14, *c*).

b. Otra cantidad igual se pone en digestion á un calor suave con clórido hídrico concentrado hasta que el mineral se haya descompuesto enteramente, lo que se consigue con facilidad. Se separa el ácido silícico segun el § 106, II, *b*. En el líquido filtrado se precipita la alúmina segun el § 78, *a*, y se dosifica en él la sosa segun el § 72, 3.

31. Análisis del talco.

Las partes constituyentes esenciales de este mineral son el óxido magnésico y el ácido silícico. Tambien contiene siempre agua, y frecuentemente hierro y alúmina.

Se pulveriza finamente el mineral, se seca en baño acuoso, y en seguida se toman:

a. Cuatro gramos poco mas ó menos para dosificar el agua (§ 14, *c*).

b. Despues de pesar el residuo obtenido en *a*, se le desagrega segun el § 20, α con carbonato sódico y se separa el ácido silícico como se acostumbra: se precipitan despues por el amoniaco los óxidos férrico y alumínico, que se separan luego segun el § 123, A, *a*; y por último la magnesia por el fosfato sódico con arreglo al § 77, 2.

32. Análisis del kaolin.

La tierra de porcelana ó kaolin está constituida esencialmente por la alúmina, el ácido silícico, y el agua. Con frecuencia suele contener ademas pequeñas porciones de álcalis, de carbonato cálcico, de óxido magnésico, mangánico, férrico y cantidades variables de arena cuarzosa. Se pulveriza finamente y se deseca en baño acuoso.

a. Se toman como unos 2 gramos para dosificar el agua (§ 14, *c*).

b. Se ponen en digestion otros 5 gramos y se hierven en una cápsula de platino con ácido sulfúrico concentrado y puro hasta que se haya descompuesto enteramente la tierra. Se evapora casi hasta sequedad y se pone en digestion el residuo en clórido hídrico con el que se calienta despues. Se diluye en agua la mezcla, se filtra y se lava el residuo con cuidado. En el líquido filtrado se dosifica la alúmina, la cal, la magnesia, el hierro y el manganeso. El residuo está formado de ácido silícico mezclado con arena cuarzosa, de la que se separa dicho ácido hirviendo la mezcla con carbonato sódico.

c. Cuando el kaolin contiene ácido carbónico, se le dosifica en otra tercera porcion de esta tierra, segun el § 105, II, *b*, β, *aa*.

33. Análisis del vidrio.

a. Se pulveriza sutilmente el vidrio, se toman 3 gramos del polvo que se desagregan por el carbonato sódico y sirven para dosificar el ácido silícico, la cal, la magnesia, la alúmina, el hierro, el manganeso, etc.

b. Se toma otra porcion igual del mismo polvo y se descompone fundiéndole con el hidrato barítico (§ 20, β), ó bien calentándole con fluoruro cálcico y ácido sulfúrico (§ 106, II, *c*, β); y en ella se dosifican los álcalis que contiene.

84. Análisis del óxido de hierro magnético.

Véanse los métodos propuestos en el § 124, 5.

FeO. . .	450,000. . . .	31,04
FeO_2. . .	1000,000. . .	68,96
	1450,000. . .	100,00

35. Análisis de la galena.

Segun el § 111, II, *c*. Véase su composicion centesimal en el § 57, *f*.

36. Análisis de la dolomía.

Esta sustancia está formada de óxidos cálcicos y magnésico, y ácido carbónico. Se pulveriza finamente y se seca á 100.°

a. Se toman dos gramos para dosificar el ácido carbónico segun el § 105, II, *b*, α ó β.

b. Otra cantidad casi igual se introduce en un balon que se coloca con el cuello inclinado y se disuelve en él con clórido hídrico. En este líquido se separa el oxído cálcico del magnésico segun el § 117, 6, *a*. Algunas veces deja este mineral un residuo insoluble en el clórido hídrico, residuo que casi siempre está formado de arena cuarzosa.

37. Análisis de la cobaltina.

Se compone este mineral de azufre, de arsénico, de cobalto y de hierro.

Se pulveriza finamente y se toman 3 ó 4 gramos del polvo, que se ponen en digestion en un balon con ácido nítrico concentrado hasta que se debilite su accion: se añade entonces ácido hídrico concentrado y se calienta hasta que las copos de azufre que nadan en la solucion adquieran un color amarillo bien puro. Se diluye la solucion en agua y se retira azufre en forma pasado de antemano el azufre que contenia. En el líquido filtrado se precipita el ácido sulfúrico por el cloruro barítico: se separa despues el exceso de barita por el ácido sulfúrico diluido: se reduce el ácido arsénico por el sulfurosa (§ 97, 2, *b*): el arsénico se precipita por el sulfído hídrico y por último se separa el cobalto del hierro, segun el § 124, 2.

38. Análisis de una ceniza vegetal. Método § 173 á 180.

39. Análisis de una tierra labrantía. Método § 181 á 184.

40. Análisis de un agua mineral. Método § 166 á 172.

B. Análisis orgánicas.

41. Análisis del azúcar de caña.

Se toman cristales blancos y perfectamente puros, se pulverizan y se secan á 100° (§ 140, *a*, α).

12C.	900,00.	42,10
11H.	137,50.	6,44
11O.	1100,00.	51,46
	2137,50.	100,00

42. Análisis de la esencia de trementina.

Debe ser perfectamente anhidra y recien rectificada (§ 141).

5C.	375,00.	88,24
4H.	50,00.	11,76
	425,00.	100,00

43. Análisis de una materia grasa.

Estearina, cera cítrica, cera ó cualquiera otra de igual naturaleza (§ 145).

44. Análisis de la urea.

a. Dosificacion del carbon y del hidrógeno (§ 146, *a*).

b. Dosificacion del azoe segun Wreentrop y Will (§ 147).

2C.	150,00.	19,99
2N.	350,50.	46,70
4H.	50,00.	6,66
2O.	200,00.	26,65
	750,50.	100,000

45. Análisis del ácido urico.

a. Dosificacion del carbono y del hidrógeno (§ 146, *a*).

b. Dosificacion del azoe segun Dumas (§ 148).

5C.	375,00.	35,69
2N.	350,50.	33,37
2H.	25,00.	2,38
3O.	300,00.	28,56
	1050,50.	100,00

46. Análisis del cianuro mercúrico

Dosificacion del azoe segun M. Liebig, (§ 147).

Hg.	1250,90.	79,26
2C.	150,00.	9,52
N.	175,25.	11,12
	1576,15.	100,00

47. Análisis del tartrato argéntico.

a. Dosificacion de la plata (§ 86,4).

b. Dosificacion del carbono y del hidrógeno, § 140, *a* α.

AgO.	1449,01.	63,72
4C.	300,00.	13,19
2H.	25,00.	1,10
5O.	500,00.	21,99
	2274,01.	100,00

48. Análisis del cianoferrito potásico.

a. Combustion por el cromato plúmbico (§ 146, *a*).

b. Dosificacion del azoe segun Warrentrap y Will (§ 149).

c. Dosificacion del óxido potásico en forma de cloruro (§ 71).

d. Dosificacion del hierro (§ 110, III, *b*).

e. Dosificacion de agua (§ 14, *d*).

2K.	977,88.	37,03
6C.	450,00.	17,04
3N.	525,75.	19,90
1Fe	350,00.	13,25
3Aq.	337,50.	12,78
	2641,13.	100,00

49. Análisis de la quinina.

a. Dosificacion del carbono y del hidrógeno (§ 146).

b. Dosificacion del azoe (§ 149).

c. Determinacion del peso atómico:

α. *Con el cloro-platinato de esta base* (§ 94, *a*).

β. *Con el clórido hídrico absorvido por ella* (§ 153, *b*).

20C.	1500,00.	74,06
12H.	150,00.	7,41
1N.	175,25.	8,65
2O.	200,00.	9,88
	2025,25.	100,00

b). Determinacion del peso específico del vapor del alcanfor, (§ 151).

Véase el resultado calculado en el § 165.

ESPERIENCIAS PARA APRECIAR EL VALOR DE LOS PRINCIPALES MEDIOS ANALÍTICOS.

I.

1. Agua destilada en vasijas de vidrio (§ 34, 1).

12,41 gramos de agua destilada con precaucion en una retorta de panza alta y condensada con el refrigerante de M. Liebig dejaron en la cápsula de platino en que se evaporaron un residuo que despues de calcinado pesó 0,0018 ó sea $\frac{1}{23561}$ del peso del agua.

2. Sulfato potásico y alcool (§ 42, *a*).

a. Se infundió en frio por algunos dias sulfato potásico puro y calcinado al rojo en alcool absoluto, revolviendo con frecuencia la mezcla; filtrada la solucion y diluida en agua no se enturbió al pronto por el cloruro bárico, pero al cabo de mucho tiempo se puso ligeramente opalina. Esta solucion evaporada hasta sequedad dejó un residuo sumamente pequeño en el que con facilidad se podia descubrir la presencia del ácido sulfúrico.

b. La misma sal tratada del mismo modo y adicionada con un poco de ácido sulfúrico puro, produjo una solucion que evaporada hasta sequedad en una cápsula de platino dejó un residuo muy perceptible de sulfato potásico.

3. Accion del aire y de la calcinacion sobre el cloruro potásico (§ 42, *c*).

Calcinados al fuego rojo, pero no hasta fundirlos, 0,9727 gr. de cloruro potásico puro, despues de dejarlos por espacio de diez minutos al rojo oscuro en una cápsula de platino destapada, perdieron 0,0007 de peso. Espuesta esta sal á la misma temperatura por otros diez minutos no varió de peso: calentada despues al rojo blanco hasta estar medio fundida perdió todavía 0,0003, y continuando calentándola al rojo vivo hasta fundirla completamente perdió 0,0034.

Espuesta nuevamente la sal por muchas horas al contacto del aire no varió de peso.

4. Solubilidad del cloro-platinato potásico en el alcool (§ 42, *d*).

a. *Sin presencia del clórido hídrico libre*:

α. Se tomó cloro-platinato potásico recien precipitado y perfectamente puro y se puso en digestion por seis dias en una redoma tapada y á la temperatura de 15 á 20° C. con alcool de 97,5 centesimales, teniendo cuidado de agitar con frecuencia la mezcla. Evaporados en una cápsula de platino 72,5 gr. del líquido filtrado, dejaron 0,0060 gr. de residuo desecado á 100° C. Por consiguiente una parte del cloro-platinato potásico se disuelve en 12083 de alcool.

β. Repetida la misma esperiencia con alcool de 76° centesimales, produjo un líquido que despues de filtrado era casi incoloro. Como el residuo procedente de su evaporacion se habia ennegrecido un tanto, fué preciso desificarlo en forma de

platino metálico. De este modo 75,5 gr. de dicha solucion dieron 0,0080 de platino metálico correspondiente á 0,020 de sal doble. Es decir que una parte de este cloro-platinato se disolvió en 3775 de alcool de 76° cent.

γ. Haciendo igual esperiencia con alcool de 55° cent. dió una solucion amarillenta, de la que 63,2 dejaron un residuo de 0,0241 gr. de platino que corresponden á 0,0600 de sal doble, lo que demuestra que una parte de cloro-platinato potásico se disuelve en 1053 partes de alcool de 55° cent.

b En presencia del clórido hídrico libre.

Se puso en maceracion cloro-platinato potásico recien precipitado con alcool de 76° cent. adicionado con un poco de clórido hídrico. La solucion resultante era de color amarillo claro. Se evaporaron 67 gr. de ella que dejaron un residuo de platino que pesaba 0,0146 correspondientes á 0,0365 de sal doble. De modo que una parte de cloro-platinato potásico se disuelve en 1835 partes de alcool de 76° cent. adicionado con clórido hídrico.

5. Sulfato sódico y alcool (§ 43, *a*).

Habiendo hecho con esta sal pura y anhidra esperiencias de igual naturaleza que las del núm. 2 se demostró que se conduce en todo absolutamente como el sulfato potásico en presencia del alcool puro ó adicionado con ácido sulfúrico.

6. Accion del aire sobre el sulfato sódico calcinado (§ 43, *a*).

Se espusieron al contacto del aire por 5 minutos en un hermoso dia de verano, 2,5169 gr. de sulfato sódico anhidro en un vidrio de reloj destapado sin que se alterase su peso. A las 5 horas habia aumentado 0,0061.

7. Esperiencias con el nitrato sódico (§ 43, *b*).

a. Habiendo espuesto al aire libre por 24 horas en un dia claro del mes de abril 4,5479 gramos de nitrato sódico fundido, esperimentaron un aumento de peso de 0,0006 gramos.

b. Se disolvieron en agua en una cápsula de platino 4,5479 gramos de nitrato sódico puro y se le añadió ácido nítrico puro: se evaporó hasta sequedad esta solucion en baño acuoso, y se calentó el residuo con precaucion hasta que empezó á fundirse por los puntos en que tocaba las paredes de la vasija.

Despues de fria pesaba la sal 4,5503. Se la calentó de nuevo hasta fundirla completamente, y luego que volvió á enfriarse pesaba 4,5474.

8. Accion del aire sobre el cloruro sódico (§ 43, *c*).

Se tomaron 4,3281 gramos de cloruro sódico químicamente puro, pero no fundido, que se habia dejado enfriar encima de un vaso lleno de ácido sulfúrico y se espuso esta sal por tres cuartos de hora al contacto del aire un poco húmedo, con lo que aumentó 0,0009 gramos de peso.

9. Accion del calor rojo sobre el cloruro sódico solo y mezclado con cloruro amónico puro.

Se disolvieron en agua y en una cápsula de platino de mediano tamaño 4,3281 gramos de cloruro sódico puro y calcinado al fuego rojo. A esta solucion se añadió cloruro amónico puro, se puso á evaporar, y el residuo se calentó suavemente hasta que ya no se desprendian perceptiblemente vapores de cloruro amónico. El residuo pesó 4,3334 gramos: que habiéndolos calentado otra vez al rojo débil por espacio de dos minutos, solo quedaron en 4,3314; los que despues de haber estado espuestos por algun tiempo á una temperatura roja mas elevada se redujeron á

4,3273: y por último á 4,3249 despues de esponerlos por dos minutos al rojo vivo y de haber desprendido algunos vapores blancos.

10. Accion de la evaporacion y de la desecacion sobre el cloruro amónico (§ 44, *a*).

Se disolvieron en agua en una cápsula de platino 0,5625 gramos de cloruro amónico perfectamente seco y se evaporó la solucion en baño acuoso hasta que el residuo quedó igualmente bien seco. Pesaba 0,5622: por consiguiente estaba con el peso de la sal empleada en razon de 100 : 99,94. Calentado nuevamente por un cuarto de hora en baño acuoso pesó 0,5612, esto es, como 100 : 99,77; y habiendole tenido espuesto por un cuarto de hora mas á la misma temperatura no pesó mas que 0,5608, ó lo que es lo mismo : : 100 : 99,69.

11. Solubilidad del cloro-platinato amónico en el alcool (§ 44, *b*).

a. Sin la presencia del clórido hídrico libre.

a. Se puso en digestion por seis dias, en una retorta tapada, á una temperatura de 15° á 20° C. un exceso de cloro-platinato amónico perfectamente seco y recien preparado, con alcool de 97°, centesimales, y se agitó con frecuencia la mezcla durante dicho período. Resultó un líquido escesivamente incoloro, del que evaporando en una cápsula de platino 74,3 gramos se obtuvo un residuo que despues de enfriado pesó 0,0012 gramos, correspondientes á 0,0028 de sal doble. Por consiguiente una parte de esta sal se disuelve en 2646 de alcool de la graduacion indicada.

β. Repetido el ensayo del mismo modo con alcool de 76° cent. dió un líquido que despues de filtrado era un poco amarillo, y del que evaporando 81,75 gr. dieron 0,0257 de platino correspondientes á 0,0594 de sal doble: de modo que una parte de cloro-platinato amónico necesita 1376 de alcool de 76° cent. para disolverse.

γ. Haciendo el mismo ensayo con alcool de 85° cent. resultó un líquido amarillo. Evaporado de él 84,5 gr. y evaporándolos se congregaron, y dieron 0,0381 de platino, correspondientes á 0,0 8272 de sal doble, lo que prueba que se requirieron 647 partes de alcool de 85° cent. para disolver una de cloro-platinato amónico.

b. En presencia del clórido hídrico libre.

Hecha la esperiencia como en *γ* sin mas diferencia que añadir al alcool un poco de clórido hídrico se tomaron 76,5 de esta solucion, las cuales dieron 0,0391 de platino correspondientes á 0,1139 de sal doble; lo que prueba que para disolver una parte de cloro-platinato amónico se necesitan 672 de alcool acidulado con clórido hídrico.

12. Solubilidad del carbonato barítico en el agua (§ 45, *b*).

a. *En agua fria.* Poniendo carbonato barítico, enteramente puro y recien precipitado, en digestion con agua, y agitándole con frecuencia por espacio de 5 dias á una temperatura de 16 á 20° C. resultó una solucion que filtrada se enturbió al momento con el ácido sulfúrico y sólo al cabo de algun tiempo con el amoniaco. 82,82 gramos de esta solucion evaporados hasta sequedad dejaron 0,0074 de carbonato barítico, lo que demuestra que una parte de esta sal se disuelve en 11137 de agua.

b. *En agua caliente.* Hervido el mismo carbonato barítico por espacio de 15

minutos en agua destilada dió un líquido que filtrado presentaba absolutamente los mismos caractéres que el preparado en frio, y que al enfriarse quedó perfectamente claro. 84,82 gramos de esta solucion caliente dejaron un residuo que pesó 0,0055. Una parte de carbonato barítico se disuelve por consiguiente en 15421 partes de agua hirviendo.

13. Solubilidad del carbonato barítico en el agua que contiene amoniaco y carbonato amónico (§ 45, *b*).

Se precipitó una solucion de cloruro barítico puro por amoniaco y un esceso de carbonato amónico, se calentó suavemente la mezcla y se dejó por 12 horas en reposo. Filtrado el líquido al cabo de este tiempo, no se enturbió añadiéndole ácido sulfúrico, y solo al cabo de mucho tiempo se formó un precipitado apenas perceptible. 84,82 gramos de esta solucion evaporados en una capsulita de platino dieron un residuo que despues de calcinado pesó, 0,0006. Se necesitan pues, 141000 partes del líquido en cuestion para disolver una de carbonato barítico. El mismo resultado se obtiene si se añade al líquido cloruro amónico antes de precipitarle.

14. Solubilidad del fluosilicato barítico en el agua (§ 45, *c*).

a. Se tomó fluosilicato barítico recien precipitado y perfectamente lavado; y se puso en maceracion en agua por 4 dias teniendo cuidado de agitarlo de cuando en cuando. El líquido filtrado, que se enturbió al momento por el ácido sulfúrico, lo verificó al cabo de 1 ó 2 segundos por la solucion de sulfato cálcico; y en uno y otro caso dejó sedimentar un precipitado despues de algun tiempo de reposo. 84,82 gramos de esta solucion evaporada dejaron un residuo que despues de bien seco pesó 0,0223 gr.: de modo que una parte de fluosilicato barítico se disuelve en 3802 de agua.

b. Se tomó fluosilicato barítico recien precipitado, pero procedente de otra operacion distinta que el que sirvió en *a*; se hirvió y se dejó enfriar, con lo que se separó todo el esceso de sal disuelta. Esta solucion aunque dejada por mucho tiempo en frio en contacto del precipitado formado en ella, obró sin embargo del mismo modo que la de *a* sobre la solucion del sulfato cálcico. 84,82 gramos de este líquido produjeron un residuo que pesó 0,0250 gramos; lo que prueba que 1 parte de esta sal exije en estas circunstancias 3392 de agua para disolverse.

15. Solubilidad del fluo-silicato barítico en agua cargada de clórido hídrico (§ 45, *c*).

a. Se tomó fluosilicato barítico puro y recien precipitado y se puso en maceracion por tres semanas en agua acidulada con clórido hídrico teniendo cuidado de menear la mezcla con frecuencia. El líquido filtrado dió un abundante precipitado con el ácido sulfúrico. 84,82 gramos de esta solucion dejaron un residuo que despues de desecarle fuertemente pesó 0,1155 gr. Considerando este residuo como enteramente formado de fluosilicato barítico, resulta que una parte de esta sal se disuelve en 733 de líquido.

b. Se puso á hervir fluosilicato barítico puro, y recien precipitado, en agua que solo contenia muy corta cantidad de clórido hídrico. 84,82 gramos de esta solucion enfriada hasta 12°, dejaron un residuo que pesó 0,1322 gr., es decir, que se necesitan 640 partes de este líquido para disolver una de sal.

Se debe observar que al disolverse en el clórido hídrico el fluosilicato barítico se descompone en parte, pues que el residuo que se obtiene en este caso contie-

ne siempre una gran proporcion de cloruro barítico aun despues de calcinado.

16. Solubilidad del sulfato estróncico en el agua (§ 46, *a*).

a. *En el agua* á 14.°—Se preparó una solucion de sulfato estróncico poniendo en maceracion á la temperatura ordinaria dicha sal en agua por cuatro dias. 84,82 gr. de esta solucion dieron por evaporacion 0,0123 de sulfato estróncico, de modo que una parte de esta sal se disuelve en 6895 de agua.

b. *En el agua* á 100.°—84,82 gr. de una solucion de sulfato estróncico obtenida hirviendo en agua por muchas horas esta sal recien precipitada dieron un residuo que pesó 0,0088, lo que prueba que una parte de sulfato estróncico necesita 9638 de agua hirviendo para disolverse.

17. Solubilidad del sulfato estróncico en agua cargada de ácido sulfúrico y clórido hídrico (§ 46, *a*).

a. 84,82 gramos de una solucion obtenida por digestion de esta sal durante tres dias, dejaron un residuo de sulfato estróncico que pesó 0,0077.

b 42,41 gr. de una solucion obtenida por digestion durante 4 dias dejaron 0,0036 de residuo.

c. Se disolvió carbonato estróncico puro en un exceso de clórido hídrico, de cuya disolucion se precipitó la estroncíana por un exceso de ácido sulfúrico, y despues se abandonó al reposo, en frio, por 15 dias. Filtrando 84,82 gr. de este líquido dieron un residuo que pesó 0,0086.

Por consiguiente se necesitan para disolver una parte de sulfato estróncico:

Segun *a*. . . .	11016 de líquido.
Segun *b*. . . .	11780
Segun *c*. . . .	12791
Término medio. . .	11862

18. Solubilidad del carbonato estróncico en el agua fria (§ 46, *b*).

Se puso en maceracion por algun tiempo en agua carbonato estróncico recien precipitado y perfectamente lavado, cuidando de revolver con frecuencia la mezcla. Evaporando 84,82 partes de esta solucion, dejaron un residuo que pesó despues de calcinado al calor rojo 0,0047. Por consiguiente una parte de esta sal se disuelve en 18045 de agua.

19. Solubilidad del carbonato estróncico en agua cargada de amoníaco y carbonato amónico (§ 46, *b*).

Se puso en maceracion como en el núm. 18 por espacio de 4 semanas otra porcion de carbonato estróncico, y habiendo evaporado 84,82 gr. de esta solucion, dejaron 0,0015 de carbonato estróncico; es decir, que una parte de esta sal exije 56545 de líquido para disolverse.

Cuando se precipita segun el § 75, 2, *a*, la solucion de cloruro estróncico con carbonato amónico y amoníaco cáustico, la mezcla no se enturbia por el ácido sulfúrico ni aun despues de añadirle alcool.

20. Solubilidad del carbonato cálcico en agua fria (§ 47, *b*).

Se puso en maceracion por espacio de 4 semanas una solucion preparada en caliente como en el núm. 21 juntamente con el precipitado insoluble que se había formado en ella. Y como 84,82 de este líquido filtrado dejaron de residuo 0,0080, se deduce que una parte de carbonato cálcico requiere para disolverse 10601 de agua.

21. Solubilidad del carbonato cálcico en el agua hirviendo (§ 47, *b*).

Se hirvió por largo tiempo en agua, carbonato cálcico recien precipitado: y habiendo evaporado 12,41 gramos de esta solucion se obtuvo un residuo que pesó despues de calcinarle lijeramente 0,0048. De modo que se necesitan 8834 partes de agua hirviendo para disolver una de carbonato cálcico.

22. Solubilidad del carbonato cálcico en el agua cargada de amoniaco y de carbonato amónico (§ 47, *b*).

Se precipitó por el carbonato amónico y el amoniaco una solucion de cloruro cálcico puro, y despues de haberla dejado abandonada por 24 horas se filtró. Evaporados 84,82 gramos de este líquido dejaron 0,0013 de carbonato cálcico, es decir que una parte de esta sal es soluble en 65246 del líquido.

23. Accion de la calcinacion al calor rojo en un crisol de platino sobre el carbonato cálcico (§ 47, *b*).

Se pusieron 0,7935 de carbonato cálcico perfectamente seco en un crisolito de hoja delgada de platino y se calentó suavemente al principio á una buena lámpara de Berzelius, elevando despues la temperatura cuanto fué posible. El crisol se puso destapado y ligeramente inclinado (fig. 26). Al cabo de un cuarto de hora de calcinacion solo pesaban 0,6482; á la media hora 0,6256; á la hora 0,5927: cinco cuartos de hora despues no habian variado de peso. De esta esperiencia parece deducirse que el carbonato empleado contenia 75,3 por 100 de cal, siendo asi que realmente no encierra mas que 56. Es pues, claro, que el compuesto que queda en el crisol contiene todavía mucho ácido carbónico.

24. Composicion del oxalato cálcico desecado á 100° (§ 47, *c*).

Se disolvieron en clórido hídrico 0,8510 de carbonato cálcico bien seco, y se precipitaron en seguida por el oxalato amónico adicionado con amoniaco.

El precipitado recojido sobre un filtro, pesado y seco hasta que no variaba de peso, pesó 1,2461 gramos. Considerando formado este precipitado de CaO, C_2O_3 + aq, se halla que el obtenido contiene 0,4772 CaO, es decir, 56,07 por 100: cuando segun el cálculo no deberia tener mas que 56.

25. Accion del aire y de la calcinacion sobre el sulfato magnésico (§ 48, *a*).

Se pusieron 0,8135 gr. de sulfato magnésico anhidro y perfectamente puro en un crisol de platino tapado, en el que se dejaron espuestos á la accion del aire por todo un dia claro y caluroso de julio. A la media hora habian aumentado de peso, 0,004, y á las 12 horas 0,067. Era imposible pesar con exactitud esta sal en un crisol destapado por la escesiva avidez con que absorve la humedad atmosférica.

0,8135 gr. de sulfato magnésico calcinados al rojo oscuro por algun tiempo no variaron de peso, pero calcinados al rojo vivo perdieron 0,0075: el residuo obtenido de este modo no era enteramente soluble en agua.

26. Solubilidad del fosfato amónico magnésico en agua pura (§ 48, *b*).

a. Se puso por 24 horas en maceracion con agua á 15° fosfato amónico magnésico recien precipitado y perfectamente lavado, meneando con frecuencia la mezcla: y evaporando 84,42 de esta solucion filtrada dejaron 0,0047 de pirofosfato magnésico.

b. Habiendo prolongado la digestion del precipitado tres veces sucesivas por 24 horas, 84,42 gr. del líquido filtrado dieron 0,0043 de pirofosfato magnésico. De modo que por término medio entre esta dosificacion y la anterior, se obtuvieron 0,0045, correspondientes á 0,00552 de sal doble anhidra. Por consiguiente

15293 partes de agua pura solo disuelven una de fosfato amónico magnésico.

Echando amoniaco en la solucion saturada en frio, produjo á pocos instantes un precipitado cristalino bien limpio y pronunciado, mientras que añadiéndole fosfato sódico permaneció perfectamente clara aun despues de dos dias de reposo. El fosfato sódico en union del amoniaco precipita la solucion lo mismo que el amoniaco solo.

27. Solubilidad del fosfato amónico magnésico en agua amoniacal (§ 48, *b*).

a. Se disolvió fosfato amónico-magnesico en la menor cantidad posible de ácido nítrico; y despues de añadir á la disolucion gran cantidad de agua, se echó en ella inmediatamente un exceso de amoniaco. A las 24 horas se filtró el líquido, cuya temperatura era 11° C. Evaporando 84,42 gramos de él, quedaron de residuo 0,0016 de pirofosfato magnesico correspondientes á 0,00184 de sal doble anhidra: de modo que una parte de esta necesita 45889 de agua amoniacal para disolverse.

b. Se puso en digestion á 11° C. por espacio de cuatro semanas, fosfato amónico-magnesico con agua amoniacal, agitando de cuando en cuando la mezcla. 126,63 gramos de esta solucion dieron 0,0024 de pirofosfato magnesico correspondientes á 0,00276 de sal doble. Por consiguiente una parte de esta se disuelve en 42780 de agua amoniacal.

El término medio entre estas dos experiencias *a* y *b* es 44330.

28. Solubilidad del fosfato amónico-magnésico en agua cargada de cloruro amónico (§ 48, *b*).

Se puso en maceracion fosfato amónico-magnesico recien precipitado y perfectamente lavado en una solucion de una parte de sal amoniaco en cuatro de agua. Evaporando 18,4944 gramos de esta solucion filtrada, dejaron 0,0010 de pirofosfato magnesico correspondientes á 0,00245 de sal doble. Es decir, que una parte de esta se disuelve en 7548 de líquido.

29. Solubilidad del fosfato amónico-magnesico en agua cargada de cloruro amónico y de amoniaco (§ 48, *b*).

Se puso en maceracion fosfato amónico-magnésico recien precipitado y bien lavado en una solucion de una parte de cloruro amónico en 7 de agua amoniacal. Se tomaron 24,1284 gr. de esta solucion, los cuales dejaron 0,0012 de pirofosfato magnésico correspondientes á 0,00148 de sal doble. Por consiguiente una parte de esta exije 15627 de líquido para disolverse.

30. Solubilidad del óxido magnesico puro en agua (§ 48, *d*).

a. *En agua fria*.—Se disolvió en agua sulfato magnésico cristalizado y perfectamente puro, y se precipitó por el carbonato amónico adicionado con amoniaco cáustico. Se lavó con esmero el precipitado, pero como á pesar de esto aun retuviera trazas sensibles de ácido sulfúrico, se le disolvió en la menor cantidad posible de ácido nítrico puro, y se precipitó esta disolucion como la primera con una mezcla de amoniaco puro y carbonatado, lavando despues perfectamente el precipitado obtenido. Preparado de este modo, el precipitado estaba formado de carbonato magnesico perfectamente puro: se calcinó al calor rojo en un crisol de platino hasta que dejó de perder de peso. En seguida se puso en maceracion en agua por espacio de 24 horas el residuo de la calcinacion, y habiendo evaporado el agua no dejó residuo ninguno ni contenia el menor indicio de cloro. La mezcla se agitó de cuando en cuando.

α. Evaporando con precaucion en una cápsula de platino 84,82 gramos de la solucion, dejaron un residuo que despues de calcinado pesó 0,0015: de manera que una parte de óxido magnésico puro se disuelve en 56546 partes de agua fria.

Puesta en maceracion la misma magnesia por otras 48 horas en agua resultó una solucion:

β. De la que evaporados 84,82 gramos dejaron de residuo 0,0016 Es decir, que una parte de óxido magnésico se habia disuelto en 53012 partes de agua fria.

γ. Otros 84,82 gramos del mismo líquido dejaron un residuo que pesó 0,0015: de modo que una parte de óxido magnésico se habia disuelto en 56546 de agua fria.

Tomando el término medio de estas tres esperiencias se halla que una parte de óxido magnésico puro es soluble en 55368 de agua fria.

La solucion de magnesia hecha en frio presenta una reaccion alcalina bien marcada sobre los papeles reactivos no muy cargados de color.

Los carbonatos alcalinos precipitan esta solucion lo mismo en frio que en caliente.

El fosfato sódico solo no enturbia este líquido: pero si se le añade amoniaco, produce á los pocos instantes un precipitado muy perceptible de fosfato amónico-magnésico.

b. En agua caliente.—Hirviendo óxido magnésico puro en agua se obtiene una solucion con todos los caractéres que la hecha en frio. No se enturbia cuando se enfria; asi como la que se hace en frio tampoco se enturbia cuando se hierve. Evaporando 84,82 gramos de la solucion obtenida por ebulicion dejaron de residuo 0,0016.

31. Precipitabilidad del óxido alumínico por el amoniaco, etc. (§ 49, *a*).

a. Echando amoniaco en la solucion de una sal alumínica se produce un precipitado gelatinoso de hidrato alumínico. Si se añade un grande esceso de amoniaco, disminuye el precipitado cada vez mas, sin que no obstante se consiga jamás redisolverle enteramente.

b. Cuando en una gran cantidad de amoniaco se echa una gota de una solucion diluida de alumbre, se obtiene un líquido que despues de agitarle es casi enteramente trasparente, y solo al cabo de algun tiempo se ven depositar en él lijeros copos de hidrato alumínico.

c. Cuando se filtra una solucion de hidrato alumínico adicionada con mucho amoniaco:

α. Y se hierve por mucho tiempo el líquido filtrado, se separan copos de hidrato alumínico á medida que se desprende el esceso de amoniaco empleado.

β. Si se echa una solucion de cloruro amónico en el líquido, se separan copos de hidrato alumínico bien perceptibles, acabando por reducirse á insoluble todo el hidrato si se añade bastante cantidad de solucion de cloruro amónico.

γ. Echando esta sal en la solucion del sesqui-carbonato amónico produce el mismo efecto que el cloruro en β.

δ. No se separa nada de precipitado gelatinoso de la solucion echando en ella cloruro sódico ó potásico. Solo al cabo de muchos dias deposita el líquido lijeros

capas de hidrato alumínico, porque en contacto del aire abandona parte de su amoniaco.

d. Precipitando la solucion neutra de una sal alumínica por medio del carbonato amónico, ó bien precipitando con el amoniaco una solucion alumínica fuertemente acidulada con los ácidos nítrico ó clorídrico, ó finalmente cuando tengamos que tratar una solucion alumínica neutra en la que se evite añadir del amoniaco una suficiente cantidad de cloruro amónico, no se disuelve alúmina aun cuando se emplee un gran exceso de amoniaco: de lo que es fácil cerciorarse viendo que el líquido filtrado no deja sedimentar alúmina por mas que se hierva mucho tiempo.

32. Precipitabilidad del óxido crómico por el amoniaco (§ 50, *a*).

Se han hecho los ensayos con soluciones de cloruro crómico y alumbre de cromo diluidas y concentradas, neutras y acidificadas con clorídrico. En todas se echó un exceso de amoniaco y se filtraron. Todas ellas tenian un color rojo que desaparecia totalmente cuando se hervian por bastante tiempo.

33. Solubilidad en el agua del carbonato policíncico (§ 51, *a*).

Se calentó en agua destilada carbonato cíncico polibásico puro, y recien precipitado en caliente y se dejó en maceracion por muchas semanas teniendo cuidado de agitarlo con frecuencia. Esta solucion tratada por el sulfidrato amónico no precipitó cosa alguna aun despues de un reposo prolongado. Evaporados 84,52 gramos de ella dejaron un residuo de 0,0014 de óxido cíncico correspondientes á 0,0018 de carbonato cíncico polibásico, suponiendo que esta sal contenga 74 por 100 de óxido cíncico. Por consiguiente una parte de carbonato cíncico polibásico se disolveria en 44642 partes de agua.

34. Accion del sulfidrato amónico sobre el sulfuro niqueloso (§ 53, *c*).

Se echó un ligerísimo exceso de sulfidrato amónico incoloro y perfectamente saturado de ácido hídrico en una solucion diluida de sulfato niqueloso potásico. Con el líquido precipitado de este modo se hicieron los ensayos siguientes:

a. Se filtró al momento cierta porcion de él y el líquido filtrado permaneció incoloro y perfectamente trasparente.

b. Se tomó otra porcion:

α. Que se puso en maceracion con sulfidrato amónico incoloro y perfectamente saturado de sulfido hídrico, y despues se filtró. El líquido filtrado solo tenia una ligerísima tinta amarilla y no dió precipitado dejándolo abandonado al reposo.

β. Se trató como *α*, con la sola diferencia de que se calentó el líquido antes de filtrarlo. La solucion filtrada era algo mas amarilla que la anterior, y dejaba sedimentar, al cabo de algunos dias, indicios de sulfuro niqueloso.

c. Se puso en digestion una porcion del líquido con un exceso de sulfidrato amónico amarillo obtenido por la accion del aire sobre este compuesto incoloro. Filtrado el líquido que era de un color amarillo puro, no tenia el menor vaso pardo y al cabo de algunos dias dejó sedimentar un poco de sulfuro niqueloso.

d. Igualmente se puso en digestion otra porcion del líquido con agua cargada de amoniaco. El líquido filtrado era un poco pardusco.

e. Otra porcion digerida en amoniaco y sulfidrato amónico incoloro produjo un líquido que filtrado era de color pardo claro bien perceptible, y al cabo de algunos dias dejó sedimentar sulfuro niqueloso.

f. Digerida tambien del mismo modo otra porcion con amoniaco y sulfidrato

amónico amarillo dió un líquido que filtrado era de color pardo como el de *c*, presentando igualmente todos sus demas caractéres.

35. Solubilidad del carbonato plúmbico (§ 57, *a*).

a. En agua pura.—Se puso en maceracion por 8 dias en agua carbonato plúmbico puro recien precipitado y perfectamente lavado, teniendo cuidado de agitar con frecuencia la mezcla. Evaporando con un poco de ácido sulfúrico 84,82 gr. del líquido filtrado dejaron 0,0019 de sulfato plúmbico correspondientes á 0,00167 de carbonato plúmbico. Por consiguiente una parte de esta sal se disuelve en 50551 de agua, y la solucion obtenida de este modo no se enturbiaba absolutamente por el súlfido hídrico.

b. En agua que ademas del amoniaco cáustico contenia acetato y carbonato amónicos.—Se echó un esceso de una mezcla de carbonato amónico y amoniaco en una solucion muy diluida de acetato plúmbico puro. Se calentó despues todo con suavidad y se abandonó á sí mismo por algunos dias. Evaporando con un poco de ácido sulfúrico 84,82 gramos del líquido filtrado produjeron 0,0041 de sulfato plúmbico, correspondientes á 0,0036 de carbonato: es decir, que una parte de esta sal se disuelve en 23150 del líquido. Tratada esta solucion por el súlfido hídrico tomaba un color pardo, bien perceptible introduciendo la mezcla en un tubo de ensayo y mirando de arriba á abajo. Abandonada á sí misma por algun tiempo la solucion dejó depositar indicios de sulfuro plúmbico.

c. En agua que ademas del carbonato amónico y del amoniaco caustico contenia mucho nitrato amónico —En una solucion muy diluida de acetato plúmbico se echó ácido nítrico, despues carbonato amónico y un esceso de amoniaco: se calentó todo suavemente y se abandonó á sí mismo por espacio de 8 dias. Filtrado el líquido adicionado con súlfido hídrico y puesto en un tubo de ensayo aparecia perfectamente pardo mirándole de arriba á abajo: segun la intensidad de este color contenia al parecer este líquido mas plomo que el de *b*.

36. Solubilidad del oxalato plúmbico (§ 57, *b*).

Se precipitó por medio del oxalato amónico y del amoniaco una solucion diluida de acetato plúmbico y despues de dejarla por largo tiempo en depósito se echó en un filtro. El líquido filtrado tratado por el súlfido hídrico presentaba los mismos caractéres que el del núm. 35, *b*: es decir, que no se percibia el color pardo sino mirándole de arriba á abajo en un tubo de ensayo. El mismo resultado se obtuvo en otra esperiencia en que se añadió á la mezcla nitrato amónico.

37. Solubilidad del sulfato plúmbico en agua pura, (§ 57, *d*).

Se tomó sulfato plúmbico perfectamente lavado, y todavía húmedo, se le añadió agua y se dejó con ella en digestion por 5 dias á la temperatura de 10 á 15°, teniendo cuidado de agitarle con frecuencia. Evaporados 84,82 gr. del líquido filtrado á 11° C. dejaron por residuo 0,0037 de sulfato plúmbico, lo que demuestra que una parte de esta sal se disuelve en 22816 partes de agua á 11.°

Tratada esta solucion por el súlfido hídrico y puesta en un tubo de ensayo parecia casi incolora mirándola por trasmision, al paso que mirándola de arriba á abajo se veia perfectamente que era parda.

38. Solubilidad del sulfato plúmbico en agua cargada de ácido sulfúrico (§ 57, *d*).

Se precipitó con un esceso de ácido sulfúrico puro, diluido, una solucion tambien muy diluida de acetato plúmbico; despues se calentó suavemente y se dejó en

reposo por algunos dias. Evaporando 80,31 gr. del líquido filtrado dejaron 0,0022 de sulfato plúmbico; de manera que una parte de esta sal es soluble en 26501 de líquido.

Esta solucion tratada por el súlfido hídrico aparecia casi incolora miráudola de arriba á abajo en el tubo de ensayo.

39. Solubilidad del sulfato plúmbico en el agua cargada de sales amoniacales y de ácido sulfúrico libre.

Se echó un exceso de ácido sulfúrico en una solucion muy diluida de acetato plúmbico á la que se habia añadido una gran cantidad de nitrato amónico. Filtrado el líquido al cabo de algunos dias y tratado por el súlfido hídrico, no tenia mas color que si fuese agua pura cuando se la mirabe de alto á bajo en el tubo de ensayos.

40. Accion de la calcinacion sobre el sulfato plúmbico (§ 57, *d*).

Determinando Mr. Erdmann y Marchand el peso plúmbico del azufre pretenden haber hallado que el sulfato plúmbico pierde algo de ácido sulfúrico cuando se calcina al calor rojo. (*Journ. für Pract. Chemie*, XXXI, s. 385). Con objeto de averiguar hasta qué punto era fundada esta asercion, y si se podria tambien dosificar el plomo en forma de sulfato sin riesgo de incurrir en graves errores, tomamos 2,2451 gr. de sulfato plúmbico absolutamente puro y le calentamos al rojo vivo en una lámpara de alcool de doble corriente: el peso de la sal no varió, de modo que la pérdida que esperimentó por la calcinacion, si es que alguna hubo, no escedió de 0,0001.

41. Accion del súlfido hídrico sobre las soluciones de plomo (§ 57, *f*).

Sabido es que las soluciones plúmbicas que contienen mucho ácido libre no se precipitan por el súlfido hídrico sino se diluyen en agua. Habiendo anunciado M. Tribouillet en los *Archiv. Pharm.* XXIX, s. 234 que el súlfido hídrico no precipitaba todo el plomo contenido en una solucion de acetato plúmbico sino despues de añadir amoniaco, quisimos comprobar la exactitud de este aserto. Para ello hicimos dos porciones de una solucion concentrada de acetato potásico á la que habiamos añadido acetato plumboso, y acidificado con una gota de ácido acético. A una porcion (a) se añadió un exceso de súlfido hídrico disuelto en agua, mientras que por la otra porcion (b) se hizo pasar un exceso de sulfido hídrico gaseoso. En uno y otro caso fué tan completa la precipitacion del plomo, que el líquido filtrado no se alteró absolutamente por la adicion del sulfidrato amónico. Por consiguiente no cabe duda en que la esperiencia de M. Tribouillet le ha conducido á una falsa consecuencia por efecto sin duda de que el acetato potásico de que se valió contenia algo de hierro.

42. Caractéres del mercurio á la temperatura ordinaria y en presencia del agua hirviendo (§ 58, *a*).

Era necesario averiguar cuánto disminuye el peso del mercurio metálico cuando se seca á cuando se le hierve con agua, para llegar á conocer el mejor modo de desecar este metal. Esta fué la razon que nos movió á emprender las esperiencias que vamos á describir. Pesamos en un vidrio de reloj bien limpio 6,4418 gr. de mercurio perfectamente puro, sobre el que echamos agua que separamos al momento por decantacion y con papel de estraza, hasta que el metal quedó otra vez bien seco. Entonces pesaba 6,4412 y habiendo sido espuesto por algunas horas al contacto del aire no pesaba mas que 6,4411. Calentamos despues estos 6,4411

gr. de mercurio debajo de una campana y sobre un vaso lleno de ácido sulfúrico á 17° C, y su peso no habia variado absolutamente á las 24 horas. Pusimos dicha cantidad de mercurio en un balon con agua destilada y le hicimos hervir fuertemente por espacio de un cuarto de hora. Volviéndole de nuevo al vidrio de reloj, pesó despues de secarle perfectamente con papel de estraza 6,4402 gr. Habiendo observado que se habian quedado algunos vestigios de mercurio pegados al borde de un pedazo de papel de estraza, repetimos la esperiencia con los 6,4402 de mercurio que despues de haberse hervido otra vez mas por un cuarto de hora en agua no habian perdido mas que 0,0004.

Los 6,4398 gr. de mercurio que quedaron de nuevo espuestos por espacio de 6 dias al contacto del aire en el estío, no perdieron mas que 0,0005.

43. Accion del sulfuro mercúrico sobre el hidrato potásico, el sulfidrato amónico, etc., (§ 58, *c*).

a. Cuando se hierve sulfuro mercúrico recien precipitado con lejía de potasa pura no se disuelve el menor indicio de él; de manera que echando clórido hídrico en el líquido filtrado no se produce ni precipitado ni aun un simple color.

b. El sulfuro mercúrico se disuelve completamente en la lejía de potasa cáustica añadiéndole súlfido hídrico, sulfidrato amónico ó azufre.

c. Poniendo en digestion sulfuro mercúrico con sulfidrato amónico amarillo ó incoloro, no se disuelve el menor indicio de él, como ni tampoco en el cianuro potásico. Echando clórido hídrico en el líquido filtrado, el del sulfidrato amónico dejó sedimentar azufre perfectamente puro, al paso que el del cianuro potásico no se enturbió absolutamente.

d. Cuando se espone al contacto del aire sulfuro mercúrico humedecido con agua no se altera ni se produce óxido mercúrico, ni ácido sulfúrico.

44. Accion de la calcinacion sobre el óxido cúprico (§ 59, *a*).

Se tomó óxido cúprico puro, preparado con nitrato cúprico, y se calcinó á fuego rojo en un crisol de platino que se dejó enfriar encima del ácido sulfúrico. 3,5420 gr. de óxido cúprico calcinado al calor rojo mas intenso posible, á la lámpara de Berzelius, no variaron absolutamente de peso.

45. Accion del aire sobre el óxido cúprico (§ 59, *a*).

Se tomaron, 4,3921 gr. de óxido cúprico obtenido con el nitrato, y despues de calcinados ligeramente, se pusieron en un crisol de platino tapado y se abandonaron, en invierno, al contacto del aire en una pieza caliente: el óxido pesaba entonces 4,3939. Se calcinó nuevamente á la temperatura mas alta que se pudo producir con la lámpara de alcool, y se abandonó el crisol al contacto del aire. A los 10 minutos su peso no se habia alterado: á los 24 horas solo habia aumentado 0,0036

46. Accion del amoniaco sobre el sulfuro cádmico (§ 61, *c*).

Se tomó sulfuro cádmico puro, recien precipitado y suspendido en agua; y se sometió á las esperiencias siguientes:

a. Se echó en una porcion un esceso de amoniaco con el que se dejó en maceracion en agua y despues se filtró. El clórido hídrico no enturbió la solucion filtrada.

b. Otra porcion se puso en digestion con un esceso de amoniaco y tampoco se enturbió con el clórido hídrico.

c. En otra tercera porcion se echó cianuro potásico: se dejó en digestion con él por largo tiempo, y despues se filtró. Echado el clórido hídrico en esta solucion no produjo alteracion alguna.

d. Puesta en digestion otra porcion con sulfidrato amónico y filtrada la solucion se trató por el clórido hídrico y solo dejó sedimentar azufre puro.

Hemos hecho estas diversas esperiencias para responder á la nota de M. Wackenroder en el *Repertor. den pharm. von Buchner* B. 46, s. 226.

47. Dosificacion del óxido silícico en las sales de ácidos orgánicos (§ 72, 4).

Se calcinaron fuertemente 1,154 gr. de paratartrato sódico; y despues de separar 0,004 de carbon, dieron 0,640 gr. de carbonato sódico correspondientes á 0,3698 de óxido sódico = 32,03 por 100, mientras que el cálculo indica 32,14 por 100; de manera que resulta 99,70 en vez de 100.

48. Dosificacion del óxido bárico por precipitacion con el carbónato amónico (§ 74, 2, *a*).

Tratando segun el § 74, 2, *a*, 0,7533 gramos de cloruro bárico puro y calcinado produjeron 0,7442 gr. de carbonato bárico, que contienen 0,544719 gr. de óxido bárico = 73,41 por 100. Y como el cálculo demuestra que 100 partes de Cl Ba deben dar 73,50 de BaO, resulta que se han hallado 99,79 en vez de 100.

49. Dosificacion del óxido bárico en sus sales de ácidos orgánicos (§ 74, 2, *b*).

Despues de tratar con arreglo al § 74, 2, *b*, 0,656 gramos de paratartrato bárico $2(\dot{R}, BaO)$, = 5 eq. dieron 0,498 gr. de carbonato bárico = 0,314830,36 de óxido bárico = 46,27 por 100. Debiendo obtenerse, segun el cálculo, 46,38 de BaO, resulta que solo se han encontrado 99,61 en lugar de 100.

50. Dosificacion del óxido estróncico en forma de sulfato (§ 75, 1).

a. Se disolvieron en agua 1,4109 gr. de cloruro estróncico y se precipitaron con un escaso de ácido sulfúrico. El precipitado de sulfato estróncico se lavó con agua, y pesó 1,4113 = 0,795408 de óxido estróncico = 64,15 por 100, siendo así que el cálculo indica 64,18; por consiguiente han resultado 98,12 en vez de 100.

b. Despues de disolver 1,1510 gramos de carbonato estróncico en un escaso de clórido hídrico y de diluir la solucion en una gran cantidad de agua, se precipitó el líquido por medio del ácido sulfúrico y se lavó con agua el precipitado de sulfato estróncico, que pesó 1,4024 = 0,79029 de óxido estróncico = 68,66 por 100. El cálculo indica 70,07, por consiguiente se han hallado 98,02 en lugar de 100.

51. Dosificacion corregida del óxido estróncico en forma de sulfato (§ 75, 1).

El líquido del núm. 50, *b*, filtrado pesaba 100,840 gr. Como segun la esperiencia núm. 7 son necesarias 11862 partes de agua cargada de ácido sulfúrico para disolver una de sulfato estróncico, 100,840 gr. de agua ácida disolverán 0,0161. El agua empleada para lavar el precipitado pesaba 63,610 gr.; pero como segun la esperiencia núm. 10, se necesitan 6870 partes de agua para disolver 1 de sulfato estróncico, es claro que 63,610 de agua deberán haber disuelto 0,0092 gr. de sulfato. Añadiendo á 1,4024 peso del sulfato estróncico hallado en la esperiencia núm. 50, *b*, las dos porciones de esta sal que han quedado en disolucion, á saber: 0,0161 y 0,0092, se obtiene un total de 1,4277 gr. correspondientes á 0,80465 de óxido estróncico, es decir á 69,91 por 100 del que existia en el carbonato y en el que el cálculo indica 70,07; se ha encontrado por consiguiente 99,7[illegible] en vez de 100.

52. Dosificacion del óxido estróncico en forma de carbonato (§ 75, 2).

Despues de tratar 1,3104 gr. de cloruro estróncico segun el § 75, 2 produjeron 1,2204 de carbonato estróncico que contenian 0,8331831 de óxido estróncico = 65,26 por 100, siendo asi que el cálculo exige 65,38, es decir, que se han hallado 99,82 en vez de 100.

53. Dosificacion del óxido cálcico en forma de sulfato (§ 76, 1, *a*).

Para los núms. desde 53 á 57 se ha hecho uso del carbonato cálcico químicamente puro desecado al aire y en el que se habia dosificado la cantidad real de carbonato cálcico que contenia, calentando suavemente y con todas las precauciones que se requiere cierta porcion de él. 0,7647 gr. de dicho carbonato cálcico despues de calentados pesaban 0,7581, y su peso no se alteró por una segunda calcinacion. Estos números nos dicen, que el carbonato cálcico desecado al aire que hemos empleado contenia 55,516 gr. por 100 de óxido cálcico.

Habiendo disuelto en el clórido hídrico 1,1860 gr. de este carbonato cálcico y tratado por el ácido sulfúrico y el alcool, segun el § 76, 1, *a*, se obtuvieron 1,5949 de sulfato cálcico que contienen 0,65598 de óxido cálcico, es decir, 55,31 por 100; y exigiendo el cálculo 55,51 se han obtenido 99,64 en vez de 100.

54. Dosificacion del óxido cálcico en forma de carbonato obtenido por el carbonato amónico y de lociones con agua pura (§ 76, 2, *a*).

Se disolvió carbonato cálcico en clórido hídrico y precipitándole como acabamos de decir, resultaron 1,1243 de carbonato cálcico anhidro que contienen 0 629608 de óxido cálcico = 55,05 por 100; y como el cálculo indica 55,51, resulta que se han obtenido 99,17 en vez de 100.

55. Dosificacion del óxido cálcico en forma de carbonato precipitado en un líquido alcalino por el oxalato amónico (§ 76, 2, *b*, *α*).

Se disolvió en clórido hídrico 1,1734 de carbonato cálcico del núm. 53 que se transformó de nuevo en carbonato cálcico, segun el § 76, 2, *b*, *α*. El carbonato obtenido de esta manera pesaba 1,1632 y no presentaba la menor reaccion alcalina. Contenia 0,651392=55,513 de cal. El cálculo indica 55,516 de manera que se encontró 99,99 en vez de 100.

56. Dosificacion del óxido cálcico en forma de oxalato § 76, 2, *b*, *α*.

Se disolvió en el clórido hídrico 0,8570 de carbonato cálcico y se precipitó esta solucion por el oxalato amónico y el amoniaco.

El precipitado se lavó y se desecó á 100° hasta que dejó de perder de peso. El precipitado $CaO, \overline{O} + Aq$, pesaba 1,2461 gr. y contenia 0,477879 de óxido cálcico = 55,76 por 100: el cálculo indica 55,516, de modo que se han hallado 100,45 en vez de 100.

57. Dosificacion del óxido cálcico en forma de carbonato precipitado en una solucion ácida en estado de oxalato (*b* 76, 2, *b*, *β*).

Se disolvió en el clórido hídrico 0,8570 gr. de carbonato cálcico, y tratada la solucion segun el § 76, 2, *b*, *β* produjo 0,8476 de carbonato cálcico que no presentaba reaccion alcalina y cuyo peso no variaba cuando se calcinaba con carbonato amónico. Esta sal contenia 0,474756 de óxido cálcico = 55,39: el cálculo indica 55,51, de modo que se han hallado 99,78 en vez de 100.

58. Dosificacion del óxido magnésico en forma de pirofosfato magnésico, (§ 77, 2).

a. Se disolvió en agua 1,0587 de sulfato magnésico puro y anhidro que se precipitó segun el § 77, 2. Resultaron 0,9834 de pirofosfato magnésico que con-

tenian 0,3606128 de óxido magnésico = 34,06. El cálculo indica 34,01, de manera que se han hallado 100,14 en vez de 100:

b. 0,9672 de sulfato magnésico produjeron 0,8974 de pirofosfato magnésico, es decir, 34,02 de oxido magnésico, y como el cálculo exige 34,01 resulta que se han hallado 100,03 en vez de 100.

59. Dosificacion del óxido magnésico por calcinacion de sus sales de ácidos orgánicos (§ 77, 3, *a*).

Tratando segun el § 77, 3, a, 1,0965 de paratartrato magnésico $MgO, \overline{R} + 8$ Aq, produjeron 0,171 de óxido magnesico ó sea 15,59 por 100, mientras el cálculo exije 15,69; de manera que se han hallado 99,36 en vez de 100.

60. Precipitacion del acetato cúprico por el sulfido hídrico (§ 80, *b*).

a. Se hizo pasar una corriente de súlfido hídrico gaseoso en esceso por una solucion de acetato cúprico. Filtrado el líquido despues de algunos momentos y añadídole amoniaco, permaneció claro y solo al cabo de mucho tiempo fué cuando precipitó algunos copos apenas perceptibles.

b. El mismo resultado se obtuvo con una solucion de acetato cúprico á la que se añadió una cantidad bastante considerable de ácido acético antes de tratarla por el súlfido hídrico.

61. Dosificacion del mercurio metálico por la via húmeda con el cloruro estañoso (§ 89, 1, *b*).

2,010 gramos de cloruro mercúrico produjeron 1,463 de mercurio, es decir, 782,8 en lugar de 73,83 que hubieran debido producir, ó 98,71 en vez de 100 (Schaffner).

62. Precipitacion del nitrato bismútico por el carbonato amónico (§ 91, 1, *a*).

Si en una solucion nítrica se echa agua, despues carbonato amónico y amoniaco, y se hierve sin calentarla, el líquido filtrado tomará color pardo negruzco añadiéndole súlfido hídrico. Si antes de filtrarla se calienta por algunos instantes y casi hasta que hierva la solucion permanece clara y salvo turbia, el líquido que filtra no toma absolutamente color con el sulfido hídrico, ó por lo menos toma tan poco que con dificultad se percibe aun en un tubo de ensayos mirando de lado á hoja. Del mismo modo absolutamente se conduce la solucion de bismuto cuando contiene ó poco ó mucho ácido nítrico libre.

63. Dosificacion del acido fosfórico en forma de piro-fosfato magnésico (§ 101, I, *b*).

Para las esperiencias de que vamos á hablar hemos hecho uso de fosfato sódico perfectamente puro cristalizado y secado al aire. Para deshidratar su agua con precision le hemos calcinado al calor rojo: 1,3123 de sal anhidra produjeron 0,4893 de piro-fosfato sódico, lo que prueba que la sal contiene 62,67 por 100 de agua. Su fórmula es $2NaO, HO, PO_5 + 24Aq$ que corresponde á 62,71.

a. Se disolvieron en agua 1,9847 gr. de fosfato sódico cristalizado y se precipitaron segun el § 101, I, *b*, por medio del sulfato magnésico adicionado con amoniaco y cloruro amónico. Se lavó perfectamente el precipitado con agua cargada de amoniaco, se calcinó al calor rojo y pródujo despues de restar las cenizas del filtro 0,6139 gr. de piro-fosfato magnesico correspondientes á 0,3945323 de ácido fosfórico. Se vé pues por esta dosificacion que el fosfato sódico contiene 19,87 por 100 de ácido fosfórico, mientras que la fórmula exige 19,90 por 100. Las cantidades que se hallan por los análisis, corregidas atendiendo á la masa de

agua de lacion empleada, indican 19,91 por 100 de ácido fosfórico en esta sal.

b. Se disolvieron en agua 3,0676 del misma fosfato sódico y se añadió al líquido clórido hídrico, cloruro férrico y alumbre; despues ácido tártrico y amoniaco en bastante cantidad para redisolver todo el precipitado que se formó al principio. Entonces se precipitó por el sulfato magnésico; se dejó todo en quietud por espacio de 12 horas y en seguida se echó el precipitado sobre el filtro en el que se lavó con agua amoniacal hasta que una gota del líquido filtrado no dejaba residuo evaporándole sobre una lámina de platino. Si hacemos aquí mencion de este hecho es porque á pesar de toda la perfeccion con que se lavó el precipitado que obtuvimos no era tan blanco como debió serlo, sino que tenia una ligera tinta amarillenta. Calcinado este precipitado se volvió un poco negruzco. Restando las cenizas del filtro pesaba el residuo de la calcinacion 0,9786 correspondientes á 0,6181 = 20,14 por 100 de ácido fosfórico: el cálculo da 19,91. El esceso obtenido, esto es, 0,23 por 100 proviene de que el precipitado retenia vestigios de carbon y óxido férrico, de los que el 1.° se separó cuando se disolvió el precipitado en el clórido hídrico: y sin dificultad se dejaba reconocer el 2.° en este líquido por medio del sulfo-cianuro potásico.

64. Separacion del óxido magnésico del óxido sódico (§ 116, *a*).

Se disolvieron en agua 1,1864 gr. de cloruro sódico puro calcinado al fuego rojo y 1,4252 de sulfato magnésico tambien puro y anhidro. Esta solucion se calentó á 100° y se le añadió un esceso de agua de barita: se recojió el precipitado sobre un filtro y despues de haber separado del líquido el esceso de barita por medio del carbonato amónico se evaporó hasta sequedad con ácido sulfúrico: por este medio se obtuvieron 1,4371 gr. de sulfato sódico neutro correspondientes á 0,1694 de sodio. Lavado bien el precipitado que habia formado el agua de barita, se calentó con clórido hídrico diluido en agua y se filtró para separar la parte soluble del sulfato barítico insoluble. Despues de añadir al líquido filtrado un esceso de ácido sulfúrico que produjo un lijero precipitado de sulfato barítico, se evaporó hasta sequedad. El residuo calcinado lijeramente pesaba 1,4308. Se trató este residuo por agua, que le disolvió todo menos 0,0889 de sulfato barítico; el cual restado del peso total del residuo viene á dar por resultado 1,4308 de sulfato magnésico, correspondientes á 0,48668 de óxido magnésico. La mezcla contenia por consiguiente en centésimas partes

	Hallado.	Calculado.
Na.	17,84.	17,86
MgO.	18,63.	18,56
	36,47	36,42

Estas cantidades, aunque bastante satisfactorias, lo serian mucho mas si el peso del óxido magnésico hubiera resultado algo menor y el del sodio algo mayor que la realidad, porque ellas nos inducen á creer que no habiamos lavado suficientemente el precipitado formado por el agua de barita: lo que en efecto habia sucedido, puesto que nos fué posible descubrir con precision algunos indicios de sosa en el sulfato magnésico hallado.

65. Separacion del óxido barítico del óxido estróncico por medio del fluosilicato hídrico (§ 117, 1).

Se pusieron á disolver juntos en clorido hídrico diluido 1,9676 gr. de carbonato estrónácico y 1,5202 de cloruro barítico: se separaron las bases de estas sales segun el § 117, 1, y por este medio se obtuvieron, 2,103 gr. de sulfato estrónicico y 2,144 de fluosilicato barítico. Con auxilio de estas cantidades se calculó que la mezcla indicada estaba compuesta en cada 100 partes de:

	Calculado.	Hallado.
SrO.	39,56.	38,84
BaO.	32,05.	33,55

Fácil es ver que esta dosificacion hubiera sido exacta si se hubiesen prolongado por mas tiempo las lociones del fluosilicato barítico. Separado el líquido de esta sal por filtracion pesaba 477 gr. y el agua empleada en lavarle 51 gr. Esta cantidad de líquido no es mas suficiente para lavar dos gramos de la sal en cuestion. Por otra parte es difícil saber cuando se ha lavado suficientemente el precipitado de fluo-silicato.

66. Separacion del óxido barítico del óxido estrónico por medio del alcool, segun el § 117, 1.

Se mezclaron 0,6883 gr. de cloruro barítico puro y 0,6979 de cloruro estrónicico tambien puro, finamente pulverizados; y se pusieron en un frasco herméticamente tapado con tapon esmerilado. Sobre este polvo se añadieron 108 gr. de alcool de 97° C. y se dejó en contacto con ellos á la temperatura ordinaria por 24 horas, teniendo cuidado de agitar de cuando en cuando la mezcla, la cual se echó en un filtro en el que se lavó la parte insoluble con 70 gramos del mismo alcool. En seguida se transformaron las dos bases en sulfatos, que se destinaron: y se obtuvieron 0,728 gramos de sulfato estrónicico y 0,568 de sulfato barítico. Con estas cantidades se halló que la mezcla de los óxidos barítico y estrónicico contenia en 100 partes:

	Calculado.	Hallado.
BaO.	36,49.	39,61
SrO.	42,44.	29,70

Es claro que si se hubiese prolongado la locion del cloruro barítico precipitado se hubiera separado de él el cloruro estrónicico que parece haber retenido.

67. Ensayos alcalimétricos pág. 209.

En el pequeño tratado de alcalimetría que hemos expuesto en el § 136 hemos descrito diversos esperimentos hechos con objeto de apreciar el valor comparativo de los diferentes métodos de dosificaciones alcalimétricas: por lo mismo no hablaremos aquí de ellos mas que lo suficiente á dar una idea del grado de precision á que es posible llegar con esta especie de análisis.

a. Ocho ensayos hechos por el método de M. Gay-Lussac con el de potásico precedente de la calcinacion del orujo de la uva dieron en centésimas partes el resultado siguiente:

81 81 80,3 81 81 80,4 83 81

b. Cinco ensayos por el método de Fresenius y Will hechos con carbonato sódico puro dieron en centésimas

100,3 100,0 100,2 100,3 99,3

c. Cinco ensayos segun el método de Fresenius y Will sobre una sosa del comercio dieron en centésimas

Sosa hidratada	Sosa calcinada		
Agua	NaO, CO_2	NaO	$NaO, CO_2 + NaO$ considerado como NaO, CO_2
19,9	78,7	6,8	90,2
19,8	81,5	5,0	90,2
20,3	79,5	6,2	90,3
19,6	80,0	5,9	90,0

Considerando como carbonato sódico la sosa cáustica contenida en el carbonato de esta base se halla, aplicando las cantidades obtenidas antes, que 100 partes de sosa hidratada contienen:

Carbonato sódico.

72,25 72,34 71,96 72,36

d. La sosa ensayada en *c*, tratada por el procedimiento de Gay-Lussac, da:

73,0 72,7 73,0 73,0 73,0

68. Combustion de las sustancias orgánicas por el óxido cúprico y el clorato potásico (§ 142, *bb*).

Se hizo atravesar por algunos instantes oxígeno absolutamente puro por un aparato de potasa lleno de lejía de 1,27 de densidad, habiendo adaptado á su orificio un tubito lleno de potasa cáustica sólida. Terminada la operacion se estrajo del aparato mediante la succion el esceso de oxígeno contenido en él: y se halló que el tubo de bolas y el de potasa sólida, que se habian pesado separadamente antes de empezar á operar, habian aumentado de peso, 0,0048 gramos el primero, y 0,0019 el segundo. O lo que es lo mismo, la lejía de potasa cáustica habia absorvido 0,0077 de oxígeno, y habia cedido al tubo de potasa sólida 0,0029 de agua.

TABLAS

PARA EL CALCULO DE LAS ANALISIS.

II.

Tabla I.

EQUIVALENTES DE LOS CUERPOS DE QUE TRATA ESTE COMPENDIO.
OXÍGENO = 100

Nombres.	Símbolo	Equivalentes.	Fijados por
a. Aluminio.	Al	170,42	Berzelius.
Antimonio.	Sb	1612,90	»
b. Arsénico.	As	936,48	Berzelius.
Azoe.	N	175,25	Marignac.
Azufre.	S	200,00	Erdmann y Marchand.
c. Bario.	Ba	851,85	Berzelius.
s. Bismuto.	Bi	2660,75	Lowig y Schafhäutl.
d. Boro.	Bo	136,21	Berzelius.
Bromo.	Br	980,03	Marignac.
Cadmio.	Cd	696,77	Stromeyer.
Calcio.	Ca	250,00	Dumas, Erdmann y Marchand.
Carbono.	C	75,05	Dumas, Erdmann y Marchand.
Cinc.	Zn	406,59	Axel Erdmann.
Cloro.	Cl	443,20	Marignac.
h. Cobalto.	Co	368,14	Rothoff.
Cobre.	Cu	396,80	Erdmann y Marchand.
c. Cromo.	Cr	349,83	Berzelius.
Estaño.	Sn	735,30	Berzelius.
r. Estroncio.	Sr	545,60	Stromeyer.
f. Fluor.	Fl	235,71	Berzelius.
o. Fósforo.	P	391,35	»
Hidrógeno.	H	12,30	Dumas.
Hierro.	Fe	350,00	Erdmann y Marchand.
i. Litio.	L	81,85	Berzelius.
k. Magnesio.	Mg	157,75	»
l. Manganeso.	Mn	344,44	»
Mercurio.	Hg	1250,90	Ermann y Marchand.
m. Niquel.	Ni	369,14	Rothoff.
g. Oro.	Au	2456,72	Berzelius.
Oxígeno.	O	100,00	»
n. Paladio.	Pd	662,34	»
Plata.	Ag	1349,01	Marignac.
p. Platino.	Pt	1233,30	»
Plomo.	Pb	1294,50	»
Potasio.	K	488,94	Marignac.
q. Silicio.	Si	181,88	Berzelius.
Sodio.	Na	287,17	Pelouze.
Yodo.	I	1585,37	Marignac.

Esta tabla indica los equivalentes de los cuerpos simples, como se han fijado mediante las mejores esperiencias antiguas y modernas. Segun se deja ver, el equivalente de muchos cuerpos difiere notablemente del que comunmente se suele admitir para ellos, lo cual proviene de que este equivalente está obtenido por medio del de otro que habiendo sido modificado desde luego lleva consigo la modificacion del equivalente de todos los cuerpos que se han determinado fundándose en él. Nosotros hemos hecho este trabajo, como se verá, dando una ojeada sobre las *pruebas en apoyo de los equivalentes adoptados por nosotros*. Las letras pequeñas puestas delante de los nombres de muchos cuerpos simples remiten á las pruebas que han servido para fijar su equivalente.

Pruebas en apoyo de los equivalentes adoptados por nosotros.

a. Equivalente del aluminio.

Despues de calcinar al rojo vivo 100 partes de sulfato alumínico anhidro para hacer desprender todo el ácido quedaron 29,934 partes de óxido alumínico, de donde se deduce que 100 partes de ácido sulfúrico se combinan con 42,7227 partes de óxido alumínico (Berzelius).

$$100 : 42{,}7227 :: 1550 = 3\text{eq } SO_3 : x$$

$$x\ (\text{eq. de } Al_2O_3) = 640{,}8405$$

$$640{,}8405 - 300 = 340{,}8405 = 2Al.$$

$$\frac{320{,}8405}{2} = 170{,}42$$

b. Equivalente del arsénico.

Habiendo calentado con azufre 2,203 de gr. ácido arsenioso produjeron 1,069 de acido sulfuroso, que contienen 0,5345 de oxígeno (Berzelius). Por consiguiente 2,203 gr. de ácido arsenioso están formados de 0,5345 de oxígeno y de 1,6685 de arsénico.

$$5345 : 16685 :: 300 : \quad x, x = 936{,}48.$$

Precipitando M. Pelouze el clórido arsenioso por una solucion argéntica ha hallado 937,5 para equivalente del arsénico.

c. Equivalente del bario.

Se hicieron dos esperiencias con 100 de Ba Cl, las cuales produjeron una vez 138,06 y otra 138,08 de Cl Ag: por término medio 138,07 (Berzelius).

$$138{,}07 : 100 :: 1792{,}21 \text{ eq. Cl Ag} : x, \qquad x = 1298{,}05$$

$$1298{,}05 - 443{,}20 \text{ eq. de Cl} = 854{,}85$$

M. Pelouze ha hallado para equivalente del bario 858,01; nosotros damos la preferencia á las cantidades obtenidas por Berzelius, porque los resultados de una infinidad de esperiencias hechas por él están perfectamente conformes entre sí.

d. Equivalente del boro.

100 partes de borax, ($NaO, 2BoO_3 + 10$ Aq) han dado constantemente habién-

sales calcinado en tres destilaciones diferentes 47,19 por 100 de agua (Berzelius).

47,1 : 100 : : 1125,0 (10 eq de HO) : x, $x = 2388,53$

2388,53 — 2115,90 (es decir la suma de un equivalente de $NaO = 390,90$, con 10 eq. de HO = 1125,0, y 6 eq de O = 600) = 272,63; luego,

$$\frac{272,73}{2} = 136,31$$

e. Equivalente del cromo.

100 partes de NO_5, PbO, producen 98,772 de CrO_3, PbO (Berzelius)

100 : 98,772 : : 2069,75 eq. de NO_5, PbO : x

$x = 2044,333$ eq. de CrO_3, PbO

2044,33 — 1694,5, (es decir la suma de un equivalente de PbO = 1394,5, y de tres eq. de O = 300) = 349,833.

f. Equivalente del fluor.

Tratando en tres esperiencias diferentes 100 partes de Fl Ca por SO_3 produjeron 174,90 — 175,0 y 175,1 de SO_3, CaO : por término medio 175 (Berzelius).

175 : 100 : : 850 eq. de SO_3, CaO : x $x = 485,71$ eq. de Fl Ca.

485,71 — 250,00 = 235,71

g. Equivalente del oro.

Habiendo echado 142,9 de mercurio en cloruro áurico, Cl_3 Au, precipitaron 93,55 partes de oro (Berzelius).

142,9 : 93,55 : : 3752,7 (3 eq. de Hg) : x, $x = 2456,72$

h. Equivalente del cobalto.

Habiendo transformado 269,2 partes de CoO en cloruro cobaltoso neutro produjeron precipitando por el nitrato argéntico 1029,2 partes de Cl Ag (Berthoff).

1029,2 : 269,2 : : 1792,21 (eq. de Cl Ag) : x, $x = 468,44$ (eq. de CoO)

468,44 — 100,00 = 368,44

i. Equivalente del litio.

1,874 gra. de SO_3, LiO producen 3,9985 de SO_3, BaO (Berzelius).

3,9985 : 1,874 : 1,151,85 (eq. de SO_3, BaO) : x $x = 681,85$.

681,85 — 600 (es decir la suma de un eq. de $SO_3 = 500$ y de un eq. de O = 100) = 81,85.

k. Equivalente del magnesio.

100 partes de MgO producen 203,985 de SO_3, MgO. (Berzelius)

193,985 : 293,985 : : 500 (eq. de SO_3) : x $x = 757,74$ (eq. de SC_3 MgO)

757,74 — 600 (es decir la suma de un equivalente de $SO_3 = 500$ y de un equivalente de O = 100) = 157,74.

l. **Equivalente del manganeso.**

M. Berzelius ha averiguado que 4,20775 de Cl Mn producen 9,575 de Cl Ag, y que 3,063 de Cl Mn dan 6,96912 de Cl Ag.

Respecto de la primera esperiencia se obtiene:

$9{,}575 : 4{,}20775 : : 1792{,}21$ equiv. del Cl Ag: x $\quad x = 787{,}59$ equiv. de Cl Mn.

$$787{,}59 - 443{,}20 \text{ equiv. del Cl} = 344{,}39.$$

En cuanto á la segunda esperiencia resulta:

$$6{,}96912 : 3{,}063 : : 1792{,}21 : x \qquad x\ 787{,}69$$

$$787{,}69 - 443{,}20 = 344{,}49.$$

El término de estas dos esperiencias es 344,44.

m. **Equivalente del niquel.**

188 NiO transformados en cloruro niqueloso produjeron 718,2 de Cl Ag (Rothoff)

$718{,}2 : 188 : : 1792{,}21$ equiv. del Cl Ag: x $\quad x = 469{,}14$ equiv. del NiO.

$$469{,}14 - 100 = 369{,}14$$

n. **Equivalente del paladio.**

2,606 gramos de KCl + PdCl produjeron segun M. Berzelius 0,563 gr. de cloro, 0,851 de paladio y 1,192 de cloruro potásico.

$1{,}192 : 2{,}606 : : 932{,}14$ equiv. del ClK: x

$$x = 2037{,}88 \text{ equiv. del KCl} + \text{PdCl}.$$

$2037{,}88 - 1375{,}34$ (esto es la suma de 1 equiv. de KCl = 932,14 y de 1 equiv. de Cl = 443,20) = 662,54.

o. **Equivalente del fósforo.**

100 partes de fósforo absorven 127,45 de oxígeno calculado por la cantidad de plata reducida (Berzelius).

100 eq. del O: 1351,51 (eq. del Ag, segun Berzelius): 127,45,O: x

$$x = 1722{,}627 \text{ Ag}.$$

Segun esta esperiencia se han debido precipitar 1722,627 de plata correspondientes á 127,695 de O, haciendo el cálculo con el nuevo equivalente de Ag = 1349,01, porque

$$1349{,}01 : 100 : : 1722{,}637 : 127{,}695$$

Estableciendo despues la proporcion.

$$127{,}695 : 100 : : 500 = 5 \text{ equiv. de O} : x$$

resulta para valor de x

$$x = 391{,}55$$

Precipitando M. Pelouze el clórido fosforoso por una solucion argéntica, ha hallado 400,3 para equivalente del fósforo. Si adoptamos el equivalente fijado por M. Berzelius con preferencia á este, es porque creemos que el compuesto empleado

por M. Peligot en sus dosificaciones puede con facilidad inducir á error por la suma facilidad con que se descompone.

p. **Equivalente del platino.**

6,981 gramos de $KCl + PtCl_2$ dieron 2,024 de Cl (que habia estado con Pt, 2,822 gr. de Pt, y 2,135 gr. de KCl (Berzelius).

α. Calculado por el cloro.

$$2{,}024 : 6{,}981 :: 886{,}4 = 2 \text{ eq. Cl} : x \qquad x = 3057{,}28$$

$3057{,}28 - 1818{,}54$ (es decir la suma de 2 equiv. de Cl = 886,4, de 1 equiv. de Cl = 443,2 y de 1 equiv. de K = 488,94) = 1238,74.

β. Calculado por el cloruro potásico,

$$2{,}133 : 6{,}981 :: 942{,}14 \text{ equiv. de KCl} : x \qquad x = 3047{,}90$$

$$3047{,}90 - 1818{,}54 = 1229{,}36$$

El término medio entre 1238,37 y 1229,36 es igual á 1233,5.

q. **Equivalente del silicio.**

Mr. Peligot ha encontrado que el equivalente de este cuerpo simple es 88,94 × 2 = 177,88. Como nos parece que el compuesto silícico que ha empleado para obtener este resultado es de los naturales que puede suministrar datos menos exactos que el de que se ha valido M. Berzelius para el mismo fin, hemos conservado el equivalente del silicio propuesto por este último, pero duplicando en una tercera parte, de modo que hemos admitido SiO_2 como fórmula del ácido silícico.

r. **Equivalente del estróncio,**

100 de SrCl producen, segun Stromeyer, 181,25 de AgCl.

$$181{,}25 : 100 :: 1792{,}21 : x \qquad x = 988{,}80$$

$$988{,}80 - 443{,}20 = 545{,}60.$$

M. Peligot ha hallado 548,08 para equivalente de este cuerpo: pero como parece que la sal de que se ha valido no era absolutamente pura, conservamos el equivalente de Stromeyer.

s. **Equivalente del bismuto.**

El número 2000,73 está fundado en la fórmula BiO_2 del ácido bismútico.

TABLA II.

COMPOSICION DE LAS OXIBASES Y DE LOS OXÁCIDOS.

a Óxidos.

Grupos	Nombre de la base.	Símbolo.	Composicion en equivalentes.	Composicion en centésimas
I.	Óxido potásico	K	488,94	83,02
		O	100,00	16,98
		KO	588,94	100,00
	Óxido sódico	Na	287,17	74,17
		O	100,00	25,83
		NaO	387,17	100,00
	Óxido lítico	Li	81,85	45,01
		O	100,00	54,99
		LiO	181,85	100,00
	Óxido amónico	NH_4	225,25	69,25
		O	100,00	30,75
		NH_4O	325,25	100,00
II.	Óxido barítico	Ba	854,85	89,53
		O	100,00	10,47
		BaO	954,85	100,00
	Óxido estróncico	Sr	545,60	84,51
		O	100,00	15,49
		SrO	645,60	100,00
	Óxido cálcico	Ca	250,00	71,43
		O	100,00	28,57
		CaO	350,00	100,00
	Óxido magnésico	Mg	157,75	61,20
		O	100,00	38,80
		MgO	257,75	100,00
III.	Óxido alumínico	Al_2	340,84	53,19
		O_3	300,00	46,81
		Al_2O_3	640,84	100,00
	Óxido crómico	Cr_2	699,66	70,11
		O_3	300,00	29,89
		Cr_2O_3	999,66	100,00
IV.	Óxido cíncico	Zn	406,59	80,26
		O	100,00	19,74
		ZnO	506,59	100,00
	Óxido manganoso	Mn	344,44	77,50
		O	100,00	22,50
		MnO	444,44	100,00
	Óxido mangánico	Mn_2	688,88	69,67
		O_3	300,00	30,33
		Mn_2O_3	988,88	100,00

Grupos	Nombre de la base	Símbolo	Composicion en equivalentes.	Composicion en centésimas
IV	Óxido niqueloso	Ni	369,14	78,68
		O	100,00	21,32
		NiO	469,14	100,00
	Óxido cobaltoso	Co	368,41	78,65
		O	100,00	21,35
		CoO	468,41	100,00
	Óxido cobáltico	Co_2	736,88	71,07
		O_3	300,00	28,93
		Co_2O_3	1036,88	100,00
	Óxido ferroso	Fe	350,00	77,78
		O	100,00	22,22
		FeO	450,00	100,00
	Óxido férrico	Fe_2	700,00	70,00
		O_3	300,00	30,00
		Fe_2O_3	1000,00	100,00
V.	Óxido argéntico	Ag	1349,01	93,10
		O	100,00	6,90
		AgO	1449,01	100,00
	Óxido plúmbico	Pb	1294,50	92,83
		O	100,00	7,17
		PbO	1394,50	100,00
	Óxido mercurioso	Hg_2	2501,80	96,16
		O	100,00	3,84
		Hg_2O	2601,80	100,00
	Óxido mercúrico	Hg	1250,90	92,69
		O	100,00	7,10
		HgO	1350,90	100,00
	Óxido cuproso	Cu_2	792,00	88,79
		O	100,00	11,21
		Cu_2O	892,00	100,00
	Óxido cúprico	Cu	396,00	79,84
		O	100,00	20,16
		CuO	496,00	100,00
	Óxido bismútico	Bi	2660,75	89,87
		O_3	300,00	10,13
		BiO_3	2960,75	100,00
	Óxido cádmico	Cd	696,77	87,45
		O	100,00	12,55
		CdO	796,77	100,00
VI	Óxido áurico	Au	2456,72	89,12
		O_3	300,00	10,88
		AuO_3	2756,72	100,00
	Óxido platínico	Pt	1233,50	86,05
		O_2	200,00	13,95
		PtO_2	1433,50	100,00

Grupos	Nombre de la base	Símbolo	Composicion en equivalentes.	Composicion en centésimas.
VI.	Oxido antimónico	Sb	1612,90	84,32
		O_5	300,00	15,68
		SbO_5	1912,90	100,00
	Óxido estañoso	Sn	735,30	88,02
		O	100,00	11,98
		SnO	835,30	100,00
	Óxido estáñico	Sn	735,30	78,62
		O_2	200,00	21,38
		SnO_2	935,30	100,00
	Ácido arsenioso	As	936,48	75,74
		O_3	300,00	24,26
		AsO_3	1236,48	100,00
	Ácido arsénico	As	936,48	65,19
		O_5	500,00	34,81
		AsO_8	1436,48	100,00

b. Ácidos.

Nombre del ácido.	Símbolo.	Composicion en equivalentes.	Composicion en centésimas.
Ácido crómico	Cr	349,83	53,83
	O_3	300,00	46,17
	CrO_3	649,83	100,00
Ácido sulfúrico	S	200,00	40,00
	O_3	300,00	60,00
	SO_3	500,00	100,00
Ácido fosfórico	P	391,55	43,92
	O_5	500,00	56,08
	PO_5	891,55	100,00
Ácido bórico	B	136,31	31,24
	O_3	300,00	68,76
	BO_3	436,31	100,00
Ácido oxálico	C_2	150,00	33,33
	O_3	300,00	66,67
	C_2O_3	450,00	100,00
Ácido carbónico	C	75,00	27,27
	O_2	200,00	72,73
	CO_2	275,00	100,00
Ácido silícico	Si	181,88	48,03
	O	200,00	51,97
	SiO_2	381,88	100,00
Ácido nítrico	N	175,25	25,95
	O_5	500,00	74,05
	NO_5	675,25	100,00
Ácido clórico	Cl	443,20	46,99
	O_5	500,00	53,01
	ClO_5	943,20	100,00

TABLA III.

MODO DE OBTENER MEDIANTE UNA SIMPLE MULTIPLICACION Ó DIVISION LA CANTIDAD DE UNA SUSTANCIA SIMPLE QUE SE BUSCA EN UNA COMBINACION ENCONTRADA.

Esta tabla solo se refiere á algunas de las combinaciones que se usan mas comunmente Los cálculos que llevan delante esta señal ! suministran datos absolutamente exactos.

Respecto de la análisis inorganica.

Oxido potásico.

El cloro-platinato potásico ⋈ 0,3054
ó bien
El cloro-platinato potásico
———————————— . . .
3,182
} = cloruro potásico

El cloro-platinato potásico ⋈ 0,193
ó bien
El cloro-platinato potásico
———————————— . . .
5,182
} = óxido potásico.

Oxido sódico.

El cloruro sódico ⋈ 0,5301 = óxido sódico.

Oxido cálcico.

! El carbonato cálcico ⋈ 0,56 = óxido cálcico.

Oxido magnèsico.

El pirofosfato magnésico ⋈ 0,3664 = 2 óxido magnésico.

Hierro.

! El óxido férrico ⋈ 0,7 = 2 hierro.
! El óxido férrico ⋈ 0,9 = 2 óxido ferroso.

Acido sulfúrico.

El sulfato barítico ⋈ 0,3436
ó bien
El sulfato barítico
———————————— . . .
2,91
} = ácido sulfúrico.

Acido carbónico.

! El carbonato cálcico ⋈ 0,44 = ácido carbónico.

Cloro.

El cloruro argéntico ⋈ 0,2473 = cloro.

Respecto de la analisis orgánica.

Carbono

El ácido carbónico ⋈ 0,2727
ó bien
El ácido carbónico
———————————— . . .
3,966
ó por último
! El ácido carbónico ⋈ 3
———————————— . .
11
} = carbono.

Hidrógeno.

$$\frac{\text{El agua} = 0{,}11111\ldots}{\text{El agua}} \Big\} = \text{hidrógeno.}$$
$$9$$

Azoe.

$$\frac{\text{El cloro-platinato amónico} = 0{,}06284\ldots}{\text{El cloro-platinato amónico}} \Big\} = \text{azoe.}$$
$$15{,}9$$

TABLA

QUE INDICA LA CANTIDAD DE LA SUSTANCIA QUE SE BUSCA CONTENIDA EN CADA CANTIDAD

Elementos	Hallados	Buscados
Aluminio. . . .	Óxido alumínico Al_2O_3	Aluminio Al_2
Amonio.	Cloruro amónico NH_4Cl	Amoniaco NH_3
	Cloro-platinato amónico $NH_4Cl,PtCl_2$	Óxido amónico NH_4O
	Cloro-platinato amónico $NH_4Cl,PtCl_2$	Amoniaco NH_3
Antimonio.. . . .	Óxido antimónico SbO_3	Antimonio Sb
	Antimonio Sb	Óxido antimónico SbO_3
	Súlfuro antimónico SbS_3	Óxido antimónico SbO_3
	Acido antimonioso SbO_4	Óxido antimónico SbO_3
Arsénico.	Acido arsenioso AsO_3	Arsénico As
	Acido arsénico AsO_5	Arsénico As
	Acido arsénico AsO_5	Acido arsenioso AsO_3
	Súlfido arsenioso AsS_3	Acido arsenioso AsO_3
	Súlfido arsenioso AsS_3	Acido arsénico AsO_5
Azoe ó nitrógeno.	Cloro-platinato amónico $NH_4Cl,PtCl_2$	Azoe N
	Platino Pt	Azoe N
	Sulfato barítico BaO,SO_3	Acido nítrico NO_5
	Acido carbónico $2CO_2$	Acido nítrico NO_5
	Cianuro argéntico AgC_2N	Cianógeno C_2N
	Cianuro argéntico AgC_2N	Ciánido hídrico C_2N,H
Azufre.	Sulfato barítico BaO,SO_3	Azufre S
	Súlfido arsenioso AsS_3	Azufre S_3

SUSTANCIA HALLADA.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
[illegible]	1,00373	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,10448	[illegible]	4,25491	4,78678
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,69147	[illegible]	[illegible]	2,54619	2,86147
[illegible]	[illegible]	0,34894	[illegible]	0,58821	[illegible]	[illegible]	0,93317	1,04981
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,61040	0,68670
[illegible]	1,68634	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6,74536	7,58853
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9,48800	10,67400
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6,91545	7,77988
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7,60256	8,55288
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6,05901	6,81638
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5,21542	5,86734
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5,16463	6,02540	6,88617	7,74694
80175	1,60950	2,41425	3,21900	4,02371	4,82849	5,63324	6,43799	7,24274
[illegible]	1,86983	2,80175	3,73966	4,67158	5,60950	6,54141	7,47933	8,41424
[illegible]	0,12570	0,18855	0,25140	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,50281	0,56566
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,13660	1,27867
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3,71310	4,17723
[illegible]	2,45345	3,68318	4,91091	6,13863	7,36636	8,59409	9,82182	11,04954
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,55412	1,74838
[illegible]	0,40346	0,60519	0,80692	1,00865	1,21039	1,41212	1,61385	1,81558
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,09977	1,23724
[illegible]	0,78104	1,17151	1,56201	1,95251	2,34302	2,73352	3,12402	3,51453

Elementos	Hallados	Buscados
Azufre.	Sulfato barítico BaO,SO_3	Acido sulfúrico SO_3
Bario.	Óxido barítico BaO	Bario Ba
	Sulfato barítico BaO,SO_3	Óxido barítico BaO
	Carbonato barítico BaO,CO_2	Óxido barítico BaO
	Fluosilicato barítico $BaFl,SiFl_2$	Óxido barítico BaO
Bismuto.	Óxido bismútico BiO_3	Bismuto Bi
Boro.	Acido bórico BO_3	Boro B
Bromo.	Bromuro argéntico $AgBr$	Bromo Br
Cadmio.	Óxido cádmico CdO	Cadmio Cd
Calcio.	Óxido cálcico CaO	Calcio Ca
	Sulfato cálcico CaO,SO_3	Óxido cálcico CaO
	Carbonato cálcico CaO,CO_2	Óxido cálcico CaO
Carbono.	Acido carbónico CO_2	Carbono C
	Carbonato cálcico CaO,CO_2	Acido carbónico CO_2
Cinc.	Óxido cíncico ZnO	Cinc Zn
Cloro.	Cloruro argéntico $AgCl$	Cloro Cl
	Cloruro argéntico $AgCl$	Clórido hídrico ClH
Cobalto.	Cobalto CO	Oxido cobaltoso CoO
Cobre.	Óxido cúprico CuO	Cobre Cu
Cromo.	Oxido crómico Cr_2O_3	Cromo Cr_2
	Óxido crómico Cr_2O_3	Acido crómico $2CrO_3$
	Cromato plúmbico PbO,CrO_3	Acido crómico CrO_3
Estaño.	Óxido estáñico SnO_2	Estaño Sn
	Oxido estáñico SnO_2	Óxido estañoso SnO

1	2	3	4	5	6	7	8	9
[illegible]	0,68736	1,03103	1,37471	1,71839	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5,25058	5,90690
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6,21116	6,98755
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4,37287	4,91984
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7,18939	8,08807
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2,49932	2,81173
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3,40497	3,83059
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6,99594	7,87044
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5,71429	6,42857
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3,29412	3,70588
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4,48000	5,04000
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3,52000	3,96000
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,01707	1,27133	1,52560	1,77987	2,03414	2,28840
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4,79032	5,58871	6,38710	7,18548
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	1,37243	2,05865	2,74486	3,43108	4,11729	4,80351	5,48972	6,17594
[illegible]	1,78616	2,67924	3,57232	4,46540	5,35848	6,25156	7,14464	8,03772

Elementos	Hallados	Buscados
Estroncio.	Óxido estróncico SrO	Estroncio Sr
	Sulfato estróncico SrO,SO_3	Oxido estróncico SrO
	Carbonato estróncico SrO,CO_2	Oxido estróncico SrO
Fluor.	Fluoruro cálcico $CaFl$	Fluor Fl
	Fluorido silícico $Si\,Fl_2$	Fluor $2Fl$
Fósforo.	Acido fosfórico PO_5	Fósforo P
	Pirofosfato magnésico $PO_5 2MgO$	Acido fosfórico PO_5
	Fosfato férrico $3PO5,2Fe_2O_3$	Acido fosfórico $3PO_5$
	Fosfato argéntico $PO_5,3AgO$	Acido fosfórico PO_5
	Pirofosfato argéntico $PO_5,2AgO$	Acido fosfórico PO_5
Hidrógeno.. . . .	Agua HO	Hidrógeno H
Hierro..	Óxido férrico Fe_2O_3	Hierro Fe_2
	Oxido férrico Fe_2O_3	Oxido ferroso $2FeO$
Magnesio.	Oxido magnésico MgO	Magnesio Mg
	Sulfato magnésico MgO,SO_3	Oxido magnésico MgO
	Pirofosfato magnésico $PO_5,2MgO$	Oxido magnésico $2MgO$
Manganeso. . . .	Oxido manganoso MnO	Manganeso Mn
	Oxido mangánico manganoso MnO,Mn_2O_3	Manganeso $3Mn$
	Sulfato manganoso MnO,SO_3	Oxido manganoso MnO
Mercurio.	Mercurio Hg_2	Oxido mercurioso Hg_2O
	Mercurio Hg	Oxido mercúrico HgO
	Cloruro mercurioso Hg_2Cl	Mercurio Hg_2
	Sulfato mercúrico HgS	Mercurio Hg
Niquel..	Oxido niqueloso NiO	Niquel Ni

1	2	3	4	5	6	7	8	9
4510	1,69021	2,53531	3,38042	4,22552	5,07063	5,91573	6 76084	7,60594
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5,07492
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
4015	0,65030	1,02046	1,36061	1,70076	2,04091	[illegible]	[illegible]	3,06137
6637	0,73274	1,09911	1,46548	1,83184	2,19821	[illegible]	[illegible]	3,29732
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
2093	1,44186	[illegible]	2,88371	3,60464	4,32557	5,04650	5,76742	6,48835
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
8684	[illegible]	[illegible]	3,14738	3,93422	4,72106	5,50791	[illegible]	[illegible]

Elementos	Hallados	Buscados
Plata.	Cloruro argéntico AgCl	Plata Ag
	Cloruro argéntico AgCl	Oxido argéntico AgO
Plomo.	Oxido plúmbico PbO	Plomo Pb
	Sulfato plúmbico PbO,SO_3	Oxido plúmbico PbO
	Cloruro plúmbico PbCl	Oxido plúmbico PbO
	Cloruro plúmbico PbCl	Plomo Pb
	Súlfuro plúmbico Pb,S	Oxido plúmbico PbO
Potasio.	Oxido potásico KO	Potasio K
	Sulfato potásico KO, SO_3	Oxido potásico KO
	Nitrato potásico KO, NO_5	Oxido potásico KO
	Cloruro potásico KCl	Potasio K
	Cloruro potásico KCl	Oxido potásico KO
	Cloro-platinato potásico $KCl,PtCl_2$	Oxido potásico KO
	Cloro-platinato potásico $KCl,PtCl_2$	Cloruro potásico KCl
Silicio.	Acido silícico SiO_2	Silicio Si
Sodio.	Oxido sódico NaO	Sodio Na
	Sulfato sódico NaO,SO_3	Oxido sódico NaO
	Nitrato sódico NaO,NO_5	Oxido sódico NaO
	Cloruro sódico NaCl	Oxido sódico NaO
	Cloruro sódico NaCl	Sodio Na
	Carbonato sódico NaO,CO_2	Oxido sódico NaO
Yodo.	Yoduro argéntico AgI	Yodo I
	Yoduro paladioso PdI	Yodo I

1	2	3	4	5	6	7	8	9
[illegible]	[illegible]	2,25812	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6,02100	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4,04252	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4,64115	[illegible]	[illegible]	7,12682	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	1,60500	2,40749	3,20999	4,01249	4,81499	5,61749	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	8,39779
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7,47183
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4,86754
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4,19278
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3,68637
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,73669
30541	0,61083	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	0,96072	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
74172	1,48343	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,45100	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	2,11040	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	1,72440	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

TABLA V.

PESO ESPECIFICO Y ABSOLUTO DE ALGUNOS GASES.

Nombre de los gases.	Peso específico Siendo el del aire = 1,0000	Un litro: ó sean 100 cent. cúb. de gas á 0° C y á 0,76 metr. de presion, pesado en gramos.
Acido carbónico	1,5242	1,9814
Aire atmosférico	1,0000	1,2991
Amoniaco	0,5893	0,7655
Azoe ó nitrógeno	0,9706	1,2609
Cloro	2,4582	3,1932
Hidrógeno	0,0693	0,0901
Óxido carbónico	0,9709	1,2609
Oxígeno	1,1093	1,4410
Sulfido hídrico	1,1786	1,5311
Vapor de bromo	5,5444	7,2023
« de carbono	0,8320	1,0808
» de agua	0,6290	0,8105
» de yodo	8,7944	11,4240
» de fósforo	4,3455	5,6422
» de azufre	6,6556	8,6463

TABLA VI.

COMPARACION DE LOS GRADOS DEL TERMÓMETRO DE MERCURIO CON LOS DEL TERMÓMETRO DE AIRE.

Segun Dulong y Petit.

GRADOS del termómetro de mercurio	GRADOS del termómetro de aire	GRADOS del termómetro de mercurio	GRADOS del termómetro de aire
103	104,8	220	216,2
110	109,6	230	225,9
120	119,3	240	236,4
130	129,2	250	245,0
140	139,0	260	254,6
150	148,7	270	264,0
160	158,4	280	273,5
170	168,0	290	283,2
180	177,7	300	292,7
190	187,4	320	311,6
200	197,0	340	330,5
210	206,7	350	340,0

Segun Mr. Magnus		Segun Mr. Regnault.	
100	100,00	0	0
150	148,74	50,2	50
200	197,29	100,0	100
250	245,59	150,0	150
300	294,51	200,0	200
350	320,12	250,3	250
		301,2	300
		350,9	350
		333,3	330

TABLA DEL ORDEN DE MATERIAS.

Introduccion. 5

PRIMERA PARTE.

Generalidades.

Primera seccion.--Practica de la analisis

CAPÍTULO I.

De las operaciones § 1. 9
I. Determinacion de la cantidad § 2. id.
1. Determinacion del peso § 3. id.
a. La balanza § 3. 11.
b. Las pesas § 8. 13
II. Determinacion del volúmen § 11. 18
a. Las medidas § 11. id.
b. Del modo de medir ó aforar § 12. 20
II. De los medios de preparar los cuerpos convenientemente para la análisis § 13. 24
1. Division mecánica § 13. id.
2. Desecacion § 14. 25
III. Reglas generales de análisis cuantitativa § 15. 28
1. Determinacion del peso de la sustancia § 16. 29
2. Dositicacion del agua § 17. 30
3. Liquefaccion de la sustancia analizable § 18. 32
a. Disolucion directa § 19. 33
b. Disolucion precedida de desagregacion § 20. id.
4. Transformacion de las sustancias disueltas en cuerpos susceptibles de pesarse § 21. 35
a. Evaporacion § 22. 36.
b. Precipitacion § 23. 39
α. Precipitacion seguida de decantacion § 24. 40
β. Precipitacion seguida de filtracion § 25. 41
aa. Aparatos de filtracion. id.
bb. Reglas que hay que observar en las filtraciones § 26 42
cc. Locion § 27. 43
dd. Tratamiento de los precipitados § 28. 45
αα. Desecacion de los precipitados § 29. id.
ββ. Calcinacion de los precipitados al calor rojo § 30. 46

CAPÍTULO II.

De los reactivos § 33. 49

A. Reactivos por la via húmeda. 50
I. Reactivos generales. id.
a. Reactivos empleados esencialmente como simples disolventes § 34. id.
b. Reactivos empleados esencialmente como disolventes químicos § 35. id.
c. Reactivos empleados esencialmente para la separacion en grupos de los cuerpos en general § 36. 51
II. Reactivos especiales. 52
a. Empleados esencialmente para la determinacion ó para la separacion de ciertas bases § 37. id.
b. Empleados esencialmente para dosificar ó separar ciertos ácidos § 38. 54
B. Reactivos para la via seca § 39. id.
C. Reactivos de la análisis elemental orgánica § 40. 55

CAPÍTULO III.

Formas y combinaciones que se dan á los cuerpos para separarlos unos de otros y para dosificarlos § 41. 58
A. Formas que se dan á las bases. 60
Bases del primer grupo. id.
1. Potasa § 42. id.
2. Sosa § 43. 61
3. Amoniaco § 44. 62
Bases del segundo grupo. 63
1. Barita § 45. id
2. Estronciana § 46. 64
3. Cal § 47. 65
4. Magnesia § 48. 66
Bases del tercer grupo. 67
1. Alúmina § 49. id.
2. Oxido crómico § 50. 68
Bases del cuarto grupo. id.
1. Oxido cíncico § 51. id.
2. Oxido manganoso § 52. 69
3. Oxido niqueloso § 53. 71
4. Oxido cobaltoso § 54. id.
5. Oxido ferroso; y 6 Oxido férrico § 55. 72
Bases del quinto grupo. 73
1. Oxido argéntico § 56. id.
2. Oxido plúmbico § 57. 74
3. Oxido mercurioso; y 4 Oxido mercúrico § 58. 76
5. Oxido cúprico § 59. 77
6. Oxido bismútico § 60. 78
7. Oxido cádmico § 61. 79
Bases del sesto grupo. id.

1. Oxido aúrico § 62. 79
2. Oxido platínico § 63. 80
3. Oxido antimónico § 64. 81
4. Oxido estañoso; y 5 Oxido estáñico § 65. 82
6. Acido arsenioso; y 7 Acido arsénico § 66. id.
B. Formas y combinaciones de los ácidos para dosificarlos. 83
Acidos del primer grupo § 67. id.
1. Acidos arsenioso y Arsénico *id.* id.
2. Acido crómico *id.* id.
3. Acido sulfúrico *id.* id.
4. Acido fosfórico *id.* id.
5. Acido bórico *id.* 84
6. Acido oxálico *id.* 85
7. Fluórido hídrico *id.* id.
8. Acido carbónico *id.* id.
9. Acido silícico *id.* id.
Acidos del segundo grupo § 68. id.
1. Clórido hídrico *id.* id.
2. Brómido hídrico *id.* id.
3. Yódido hídrico *id.* 86
4. Ciánido hídrico *id.* id.
2. Súlfido hídrico *id.* id.
Acidos del tercer grupo § 69. 87
1. Acido nítrico y 2 Acido clórico *id.* id.

CAPÍTULO IV.

Determinacion del peso de los cuerpos § 70. 87
I. Dosificacion de las bases. 89
Primer grupo. id.
1. Potasa § 71. id.
2. Sosa § 72. 91
3. Amoniaco § 73. 93
Segundo grupo. 94
1. Barita § 74. id.
2. Estronciana § 75. 96
3. Cal § 76. 98
4. Magnesia § 77. 101
Tercer grupo. 103
1. Alúmina § 78. id.
2. Oxido crómico § 79. 104
Cuarto grupo. 106
1. Oxido cíncico § 80. id.
2. Oxido manganoso § 81. 107
3. Oxido niqueloso § 82. 109
4. Oxido cobaltoso § 83. 111
5. Oxido ferroso § 84. 113

6. Oxido férrico § 85. 144
Quinto grupo. 146
1. Oxido argéntico § 86. id.
2. Oxido plúmbico § 87. 120
3. Oxido mercurioso § 88. 124
4. Oxido mercúrico § 89. 125
5. Oxido cúprico § 90. 128
6. Oxido bismútico § 91. 130
7. Oxido cádmico § 92. 132
Sesto grupo. 133
1. Oxido áurico § 93. id.
2. Oxido platínico § 94. 134
3. Oxido antimónico § 95. 136
4. Oxido estañoso; y 5. Oxido estáñico § 96. 138
6. Acido arsenioso; y 7 Acido arsénico § 97. 139
II. Dosificacion de los ácidos. 141
Primer grupo. id.
1. Acidos arsenioso y Arsénico § 98. id.
2. Acido crómico § 99. id.
3. Acido sulfúrico § 100. 142
4. Acido fosfórico § 101. 143
5. Acido bórico § 102. 148
6. Acido oxálico § 103. 149
7. Fluórido hídrico § 104. 150
8. Acido carbónico § 105. 151
9. Acido silícico § 106. 154
Segundo grupo. 155
1. Clórido hídrico § 107. id.
2. Brómido hídrico § 108. 158
3. Yódido hídrico § 109. id.
4. Ciánido hídrico § 110. 159
5. Súlfido hídrico § 111. 160
Tercer grupo. 164
1. Acido nítrico § 112. id.
2. Acido clórico § 113. 166

CAPÍTULO V.

Separacion de los cuerpos § 114. 167
Separacion de las bases entre sí. 168
Primer grupo. id.
1. Separacion de la sosa de la potasa § 115. id.
Separacion del óxido amónico de los óxidos potásico y sódico § 115 . 169
Segundo grupo. 170
1. Separacion de los óxidos del segundo grupo de los del primero § 116. id.
2. Separacion de los óxidos del segundo grupo entre sí § 117. 171

Tercer grupo. 173
1. Separacion de los óxidos del tercer grupo de los álcalis § 118. id.
2. Separacion de los óxidos del tercer grupo de las tierras alcalinas § 119. id.
3. Separacion del óxido crómico de la alúmina § 120. 174
Cuarto grupo. 175
1. Separacion de los óxidos del cuarto grupo, de los álcalis § 121. id.
2. Separacion de los óxidos del cuarto grupo, de las tierras alcalinas § 122. 176
3. Separacion de los óxidos del cuarto grupo, de los del tercero § 123. 177
4. Separacion de los óxidos del cuarto grupo entre sí § 124. 179
Continuacion al cuarto grupo. 186
Ensayo de los manganesos § 125. id.
Quinto grupo. 188
1. Separacion de los óxidos del quinto grupo, de los del cuarto § 126. id.
2. Separacion de los óxidos del quinto grupo entre sí § 127. 189
Sesto grupo. 194
1. Separacion de los óxidos del sesto grupo de los de los cuatro primeros § 128. id.
2. Separacion de los óxidos del sesto grupo de los del quinto § 129. 196
3. Separacion de los óxidos del sesto grupo entre sí § 130. 198
II. Separacion de los ácidos entre sí. 202
Primer grupo. id.
Separacion de los ácidos del primer grupo § 131. id.
Segundo grupo. 205
1. Separacion de los ácidos del segundo grupo de los del primero § 132. id.
2. Separacion de los ácidos del segundo grupo entre sí § 133. 206
Tercer grupo. 208
1. Separacion de los ácidos del tercer grupo de los de los dos primeros § 134. id.
2. Separacion de los ácidos del tercer grupo unos de otros § 134. 209
Apéndice á la segunda parte del capítulo V. id.
I. Alcalimetría. id.
A. Alcalimetría de Descroizilles y Gay-Lussac § 135. id.
B. Alcalimetría de Fresenius y Will § 136. 212
II. Clorometría § 137. 215

CAPÍTULO VI.

Análisis elemental orgánica § 138. 219
I. Análisis cualitativa de las sustancias orgánicas § 139. 221
II. Análisis elemental propiamente dicha. 223
A. Análisis de los cuerpos formados de carbono é hidrógeno ó de carbono, hidrógeno y oxígeno § 140. id.
a. Cuerpos sólidos. id.
α. Fijos y facilmente combustibles. id.
I. Aparato y preparacion de la análisis § 141. id.
II. Práctica de la análisis. 227

β. Fijos y dificilmente combustibles § 142. 232
γ. Volátiles ó descomponibles á 100° § 143. 233
b. Cuerpos líquidos. 234
α. Volátiles § 144. id.
β. Fijos § 145. 236
B. Análisis de los compuestos formados de carbono, hidrógeno, oxígeno y azoe § 146. id.
a. Dosificacion del carbono y del hidrógeno en las materias azoadas *id.* id.
b. Dosificacion del azoe de los compuestos orgánicos *id.* 237
α. Dosificacion en volúmen *id.* id.
aa. Dosificacion segun Liebig § 147. id.
bb. Dosificacion segun Dumas § 148. 240
β. Dosificacion en peso § 149. 241
C. Análisis de las sustancias orgánicas sulfuradas § 150. 244
D. Análisis de las sustancias orgánicas que contienen cloro § 151. 245
E. Análisis de las sustancias orgánicas que contienen materias inorgánicas § 152. 246
II. Determinacion del peso atómico de las combinaciones orgánicas. id.
1. Segun su accion sobre los ácidos ó las bases § 153. 247
2. Segun el peso específico de su vapor § 154. id.
3. Segun los productos de su descomposicion § 155. 250

SEGUNDA SECCION.—CÁLCULO DE LA ANALISIS. 250

I. Calcular la cantidad de un elemento que existe en un compuesto aislado, espresando en centésimas los números que resulten § 157. 251
1. Cuando se aisla la sustancia hallada:
a. Respecto de los cuerpos que se pesan § 158. id.
b. Respecto de los cuerpos que se miden § 159. 252
2. Cuando se aisla la sustancia hallada en forma de combinacion § 160. 255
3. En las análisis indirectas § 161. 257
Continuacion á I. 258
Valor medio de las pérdidas y escesos hallados en las análisis § 162. id.
II. Cálculo de las fórmulas empíricas § 163. 260
III. Cálculo de las fórmulas racionales § 164. 262
IV. Cálculo de la densidad del vapor de los cuerpos gasificables § 165. 267

SEGUNDA PARTE.

ESPECIALIDADES.

I. Análisis de las aguas minerales § 166. 270
1. Práctica. 271
A. Trabajos en el manantial § 167 id.
B. Trabajos en el laboratorio § 273
1. Análisis cualitativa § 168. id.

II. Análisis cuantitativa § 169. 275
Modificaciones que exije la presencia de los carbonatos alcalinos § 170. 280
Modificacion que exije la presencia del súlfido hídrico § 171. 284
2. Cálculo comprobacion y esposicion § 172. id.
II. Análisis de las cenizas de las plantas § 173. 285
1. Preparacion de las cenizas § 174. 286
2. Dosificacion del peso total de las cenizas § 175. id.
3. Análisis de las cenizas § 176. 287
a. Cualitativa. id.
b. Cuantitativa. 288
I. Cenizas con esceso de carbonatos alcalinos y de tierras alcalinas § 177. id.
II. Cenizas con esceso de fosfato § 178. 290
III. Cenizas que no se descomponen por el clórido hídrico § 179. 291
4. Esposicion de los resultados § 180. id.
III. Análisis de las tierras § 181. 293
1. Cualitativa § 182. 294
2. Cuantitativa § 183. 298
3. Esposicion de los resultados § 184. 301
IV. Análisis del aire atmosférico § 185. 302
Primer método § 186. 303
Segundo método § 187. 305

TERCERA PARTE.

Ejercicios analíticos. 306
I. Pruebas analíticas. 317
II. Tablas para el cálculo de las análisis. 335

TABLA ALFABETICA.

Para hallar el cuerpo que se quiere separar de otros, se debe buscar el nombre del mas electro-negativo de los cuerpos contenidos en la mezcla. Para encontrar por ejemplo el modo de separar el óxido ferroso del cálcico se buscará desde luego el nombre del primero y así de los demas.

A.

Acetato plúmbico. Reactivo 34
——potásico. Reactivo 51
Acido acético. Reactivo 50
——antimonioso. Caracteres y composicion 81
——crómico separado del ácido arsenioso 204
——y arsenioso separados de los demas ácidos 139
——bórico. Dosificacion 148
——separado de las bases id.
——del ácido crómico 202
——del ácido fosfórico id.
——Reactivo 50
——separado de las bases id.
——de todos los demas ácidos 204
——clórico. Dosificacion 166
——Separado de las bases id.
——del ácido nítrico 209
——de los demas ácidos 210
——crómico. Reactivo 50
——Dosificacion 141
——separado de las bases 142
——fosfórico. Dosificacion 143
——separado de las bases 144
——del ácido crómico 202
——nítrico. Dosificacion 164
——Reactivo 50
——separado de las bases 165
——de los demas ácidos 209
——nitroso-nítrico. Reactivo 50
——oxálico. Dosificacion 149
——separado de las bases 150
——de los ácidos bórico y fosfórico 203
——silícico. Caracteres y composicion 82
——dosificacion 154
——separado del fluor 203
——de las bases 156
——de todos los demas ácidos 204
——sulfúrico. Dosificacion 142
——Reactivo 51
——separado de las bases 143
——de los demás ácidos 202
——sulfuroso. Reactivo 53
——tártrico. Reactivo 53
Agua. Dosificacion 30
——Reactivo 50
——su análisis 312

——de barita. Reactivo 52
——régia. Reactivo. 50
Aguas minerales. Su análisis 270
Aire atmosférico. Su análisis 302
Alcalimetría de Descroizilles y Gay-Lussac 209
——de Fresenius y Will 212
Alcool. Reactivo 50
Alúmina. Caracteres y composicion 67
——dosificacion 103
——separada de las tierras alcalinas 173
——de los álcalis id.
Amoniaco. Dosificacion 93
——Reactivo 92
——separado de los óxidos potásico y sódico 169
Análisis (cálculo de las) 250
——del agua 312
——del aire atmosférico 302
——del bronce 312
——del laton id.
——del metal de cañones id.
——del similor id.
——de la pólvora 313
——de la tumbaga 312
——de las aguas minerales 270
——de las cenizas vegetales 285
——de las combinaciones del ferrocianógeno 160
——de las tierras 293
——de los sulfuros potásicos 205
——elemental orgánica 219
——de las sustancias azoadas 230
——cloradas 215
——no azoadas fijas y liquidas 236
——sólidas y fáciles de quemar 223
——y difíciles de quemar 232
——volátiles ó alterables a 100 233
——y líquidas 234
——que contienen materias minerales 246
——sulfuradas 244
——indirecta 107
——(preliminar de la) 21
——procedimiento general de) 28
Antimonio. Caracteres 81
——separado del estaño 198
——del oro 198
——del platino 198
——de las bases de los cuatro primeros grupos 195
——del grupo quinto 196
Aparato para desecar 24
——para filtrar 41
Argentan. Su análisis 313
Arseniato plúmbico. Caracteres y composicion 82
Arsénico. Dosificacion 139
——separado del antimonio 200
——del estaño 200
——y del antimonio 202

——— del oro y del platino
——— de las bases del grupo quinto
——— de los cuatro primeros grupos
Azoe. Caractéres
——— Su reactivo en las sustancias orgánicas
Azufre. Separado de los metales
——— Su reactivo en las sustancias orgánicas

B.

Baños
Baño de aceite
——— de agua para la desecacion
——— para la evaporacion
——— de aire
——— de arena
Barita (agua de). Reactivo
——— Dosificacion
——— Separada de la sosa y de la potasa
Bases del quinto grupo. Su separacion
Bi-tartrato sódico (sales de Seignette). Reactivo
Bi-carbonato sódico. Reactivo
Bismuto. Separado del mercurio
——— del plomo
——— de la plata
——— de las bases de los cuatro primeros grupos
Bi-sulfato potásico. Reactivo
Brómido hídrico. Dosificacion
——— Separado de las bases del primer grupo
Bromo. Dosificacion
——— Separado del cloro
——— de los metales
Bromuro argéntico. Caractéres y composicion
Bronce. Su análisis

C.

Cadmio. Separado del bismuto
——— del cobre
——— del mercurio
——— del plomo
——— de la plata
——— de las bases de los cuatro primeros grupos
Cal. Dosificacion
——— Separada de la barita
——— de la estronciana
——— de la potasa y de la sosa
——— para blanquear (su ensayo)
——— sodada. Reactivo
Calcinacion. De las sustancias obtenidas por evaporacion
——— De los precipitados que se quieren pesar
Cálculo de las análisis
Carbonato amónico. Reactivo
——— sólido. Reactivo
——— barítico. Caractéres y composicion
——— Reactivo
——— bismútico. Caractéres y composicion
——— cádmico. Caractéres y composicion
——— cálcico. Caractéres y composicion
——— Reactivo
——— cúprico. Caractéres y composicion

——————estróncico. Caractéres y composicion 61
——————manganoso. Caractéres y composicion 69
——————plúmbico. Caractéres y composicion 74
——————potásico. Reactivo 52
——————sódico. Caractéres y composicion 54
——————Reactivo 52
Cenizas vegetales. Su análisis 285
Cianido hídrico. Dosificacion 159
——————Separado de los ácidos del primer grupo 205
Cianógeno. Separado del cloro, del yodo y del bromo 207
——————de los metales 160
Cianuro argéntico. Caractéres y composicion 74
——————potásico. Reactivo 52
Cinc. Separado del cobalto 183
——————de la alúmina 177
——————de las tierras alcalinas 176
——————de los álcalis 175
Clorato potásico. Reactivo 57
Clórido arsenioso. Reactivo 54
——————hídrico. Dosificacion 155
——————Reactivo 50
——————Separado de las bases del primer grupo 155
Cloro. Dosificacion 157
——————Reactivo . . . . . 52 y 55
——————Separado de los metales 156
Clorometría 215
Cloro-platinato amónico. Caractéres y composicion 63
——————potásico. Caractéres y composicion 61
Cloruro amónico. Caractéres y composicion 62
——————Reactivo 50
——————argéntico. Caractéres y composicion 73
——————aúrico. Reactivo 53
——————barítico. Reactivo 52
——————cálcico. Reactivo . . . . . 51 y 58
——————estañoso. Reactivo 53
——————férrico. Reactivo 54
——————magnésico. Reactivo 54
——————mercúrico. Reactivo 53
——————mercurioso. Caractéres y composicion 76
——————paladioso. Reactivo 54
——————platínico. Reactivo 53
——————plúmbico. Caractéres y composicion 75
——————potásico. Caractéres y composicion 60
——————sódico. Caractéres y composicion 62
Cobalto. Caractéres 72
——————Separado del manganeso 185
——————del niquel 182
——————del óxido crómico 178
——————de la alúmina 177
——————de las tierras alcalinas 176
——————de los álcalis 175
Cobre. Caractéres 78
——————Reactivo 53
——————Separado del bismuto 194
——————del mercurio 192
——————del plomo 193
——————de la plata 191
——————de las bases de los cuatro primeros grupos 188
Compuestos orgánicos. Determinacion de su equivalente 246

Corta-filtros 41
Cromato plúmbico. Caractéres y composicion 83
————————Reactivo 56

D.

Decantacion 40
Desagregacion 33
Desecacion de los precipitados que se quieren pesar 45
————en general 23
Determinacion del peso específico de los vapores 247
————del volúmen 18
————de la solubilidad de los cuerpos 316
Disolucion 32
Division mecánica 21

E.

Embudos 41
Ensayo de los hipocloritos cálcicos 217
————de los manganesos 158
————preliminar de las sustancias orgánicas 221
Equivalentes de los compuestos orgánicos (determinacion de los) 246
Errores en análisis. Su orígen 87
Estaño. Dosificacion 158
————Reactivo 51
————Separado del oro 108
————del platino 106
————de las bases del quinto grupo 136
————de las bases de los cuatro primeros grupos 191
Estroncíana. Dosificacion 59
————Separada de la barita 111
————de la potasa y de la sosa 171
Estufa 27
Éter. Reactivo 50
Evaporacion 35

F.

Flúor. Acciones de sus compuestos 160
Filtracion 41
Fluor. Separado del ácido silícico y de los silicatos 203
————de los metales 150
Fluórido hídrico. Dosificacion 150
Fluorhidrato silícico. Reactivo 53
Fluoruro cálcico. Caractéres y composicion 85
————Reactivo 54
Fluosilicato barítico. Caractéres y composicion 64
Fosfato argéntico. Caractéres y composicion 84
————férrico. Caractéres y composicion 84
————magnésico amónico. Caractéres y composicion 66
————plúmbico. Caractéres y composicion 83
————sódico. Reactivo 52
Fósforo. Su reactivo en las sustancias orgánicas 222
Frasco de lecion 43

H.

Hidrato barítico. Reactivo 54
————cobaltoso. Caractéres y composicion 71
————manganoso. Caractéres y composicion 70
Hidrógeno. Reactivo 55
Hierro. Separado del cinc 179

———————del manganeso 179
———————del níquel 179
———————del óxido cobaltoso 180
———————del óxido crómico 178
———————de la alúmina 177
———————de las tierras alcalinas 176
———————de los álcalis 175
Hipocloritos cálcicos. (Ensayos de los) 215

L.

Laton. Su análisis 312
Levigacion 22
Locion 43

M.

Magnesia. Caractéres y composicion 66
———————Dosificacion 101
———————Separada de la barita y de la estronciana 172
———————de la cal 172
———————de la potasa y de la sosa 171
Manganeso. Separado del cinc 186
———————del óxido crómico 178
———————de la alúmina 177
———————de las tierras alcalinas 176
———————de los álcalis 175
Manganesos (su ensayo) 186
Medidas 18
Medir ó aforar (modo de) 20
Mercurio Caractéres 76
———————Separado de la plata 189
———————de las bases de los cuatro primeros grupos 188
———————de todos los metales cuyos cloruros son fijos 191
Metal de cañones. Su análisis 312
Mortero 22

N.

Neusilber. Su análisis 313
Níquel Separado del cinc 185
———————del manganeso 185
———————del óxido crómico 178
———————de la alúmina 177
Nitrato argéntico. Reactivo 52
———barítico. Reactivo 52
———potásico. Caractéres y composicion 60
———————Reactivo 55
———sódico. Caractéres y composicion 62
Nitrógeno. Caractéres 63

O.

Operaciones 9
Orígen de los errores en análisis 87
Oro. Caractéres 79
———Separado del cobre, bismuto y cadmio 197
———————del mercurio 197
———————del plomo y del bismuto 197
———————de la plata 196
———————de las bases de los cuatro primeros grupos 194
———————del quinto grupo 196
Oxalato amónico. Reactivo 52

——————cífrico. Caractéres y composicion 66
——————plúmbico. Caractéres y composicion 74
Oxido antimónico. Dosificacion 136
——————argéntico. Dosificacion 116
——————áurico. Dosificacion 133
——————bismútico. Caractéres y composicion 78
——————Dosificacion 130
——————cádmico. Caractéres y composicion 79
——————Dosificacion 132
——————cíncico. Caractéres y composicion 68
——————Dosificacion 106
——————Separado del óxido crómico 178
——————cobaltoso. Dosificacion 111
——————crómico. Caractéres y composicion 68
——————Dosificacion 104
——————Separado de la alúmina 174
——————de las tierras alcalinas 173
——————de los álcalis 173
——————cúprico. Caractéres y composicion 77
——————Dosificacion 128
——————Reactivo 55
——————Caractéres y composicion 82
——————Dosificacion 138
——————estañoso. Separado del óxido estáñico 209
——————férrico. Caractéres y composicion 72
——————Dosificacion 114
——————ferroso. Dosificacion 113
——————Separado del óxido férrico 180
——————manganoso. Dosificacion 107
——————mercúrico. Dosificacion 126
——————Reactivo 53
——————mercurioso. Dosificacion 124
——————Separado del óxido mercúrico 207
——————niqueloso. Caractéres y composicion 71
——————Dosificacion 109
——————Separado de las tierras alcalinas 176
——————de los álcalis 175
——————platínico. Dosificacion 131
——————plumbico. Caractéres y composicion 74
——————Dosificacion 120
——————Reactivo 54
Oxidos del cuarto grupo. Su separacion 170

P.

Pesar (modo de) 14
——————en general 14
Peso de la sustancia (determinacion del) 29
Pirofosfato argéntico. Caractéres y composicion 84
——————magnésico. Caractéres y composicion 67
Plata. Caractéres 73
Platino. Caractéres 60
——————Separado de las bases del quinto grupo 197
——————de los cuatro primeros grupos 191
Plomo. Separado del mercurio 132
——————de la plata 190
——————de las bases de los cuatro primeros grupos 184
Pólvora. Su análisis 313
Portafiltros 42
Potasa. Dosificacion 89

———Reactivo 32 y 87
Precipitacion 39
Pulverizacion 21

R.

Reactivos 49

S.

Separacion de las bases del quinto grupo 189
———de los cuerpos en general 167
Silicatos. Separados de los fluoruros y de los fosfatos 204
Sobreóxido manganico bimanganoso. Caractéres y composicion 70
Solubilidad de los cuerpos (determinacion de la) 310
Sosa. Dosificacion 91
———Separada de la potasa 168
Sucinato amónico. Reactivo 52
———férrico. Caractéres y composicion 73
Suelo ó terreno. Su análisis 293
Sulfato barítico. Caractéres y composicion 63
———cálcico. Caractéres y composicion 65
———estróncico. Caractéres y composicion 64
———ferroso. Reactivo 53
——— —magnésico. Caractéres y composicion 66
———manganoso. Caractéres y composicion 70
———plúmbico. Caractéres y composicion 74
———potásico. Caractéres y composicion 60
———ácido. Reactivo 54
———sódico. Caractéres y composicion 61
Súlfido arsenioso. Caractéres y composicion 82
———hídrico. Dosificacion 100
———Reactivo 51
———Separado de los ácidos del primer grupo 205
———de los cuerpos halógenos 208
Sulfidrato amónico. Reactivo 52
Sulfuro antimónico. Caractéres y composicion 84
———argéntico. Caractéres y composicion 74
———áurico. Caractéres y composicion 80
———bismútico. Caractéres y composicion 79
———cádmico. Caractéres y composicion 79
———cobaltoso. Caractéres y composicion 72
———cúprico. Caractéres y composicion 78
———cíncico. Caractéres y composicion 69
———estáñico 82
———estañoso 82
———ferroso. Caractéres y composicion 72
———manganoso. Caractéres y composicion 70
———mercúrico. Caractéres y composicion 76
———platínico. Caractéres y composicion 80
———plúmbico. Caractéres y composicion 75
———potasico. Reactivo 52
Sulfuros potásicos (análisis de los) 205
Sústancias orgánicas. (Su ensayo preliminar) 221

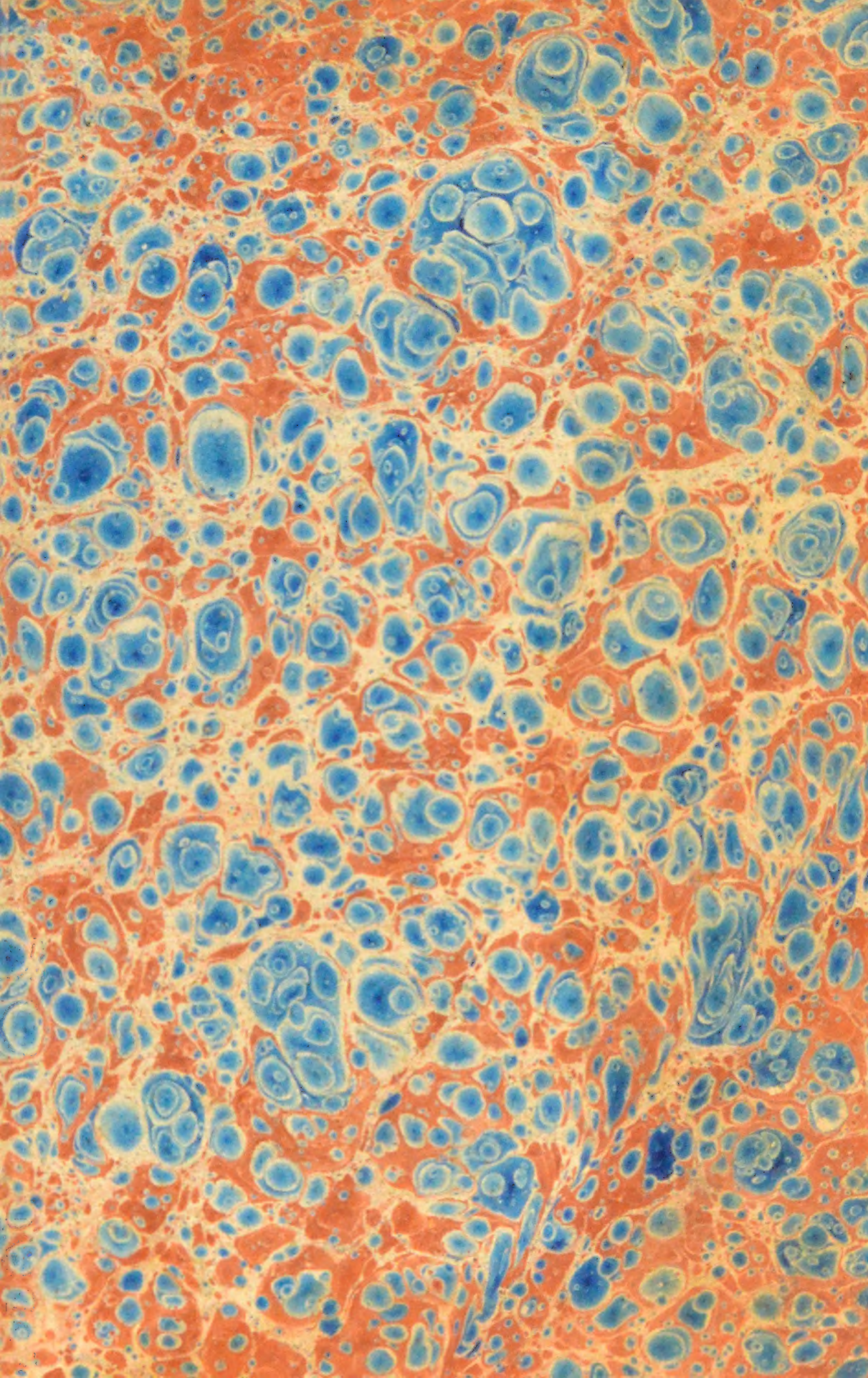
T.

Tamizacion 23
Tierras alcalinas. Su separacion 171
———labrantías. Su análisis 293
Torneaduras de cobre. Reactivo 87

V.

Vapores. (Determinacion de la densidad de los) 247
Volúmen. Su determinacion. 18

Y.

Yodido hídrico. Destilacion 158
———————Separado de los ácidos del primer grupo 295
Yodo. Destilacion 159
———separado del cloro 267
———————————y del bromo 267
———————————de los metales 159
Yoduro argéntico. Caractéres y composicion 86
———paladioso. Caractéres y composicion 86

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE